

A. Toepfer.

Frankfurt a. M. 1980.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0029

ABSCHIRMEFFEKTE IN KORRELATIONS DIAGRAMMEN
QUASIMOLEKULARER ZWEI-ZENTREN SYSTEME

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Anneli Toepfer
aus Wallau/Lahn

Frankfurt am Main

1980

UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK

UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK
UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK
UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK



UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK

UNIV. LEIDEN

UNIVERSITEIT VAN LEIDEN
BIBLIOTHEEK

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. W. Martienssen
Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. R.M. Dreizler
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Maruhn
Tag der mündlichen Prüfung:	- 9. MAI 1980

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	5
II. Lösung des Zwei-Zentren Problems	11
II.1. Exakte Lösung der H_2^+ -Schrödingergleichung	11
II.1.a Ein-Zentren Basis	15
II.1.b Zwei-Zentren Basis	18
II.2. Lösung der 2-Zentren Schrödingergleichung in der Hylleraas Darstellung	20
II.2.a Diagonalisierung des Hamiltonoperators	20
II.2.b Bestimmung des Parameters a	22
II.3. H_2^+ -Testrechnungen	25
III. Effektive Potentiale	29
III.1. Atomare Potentiale	29
III.2. Zwei-Zentren Potentiale	34
III.3. Ergebnisse	37
III.3.a Numerischer Vergleich verschiedener Zwei-Zentren Potentiale	37
III.3.b Test der Austauschfaktoren	42
IV. Korrelationsdiagramme	43
IV.1. Regeln zur Konstruktion von Korrelations- diagrammen	43
IV.2. Symmetrische Systeme	46
IV.3. Asymmetrische Systeme	47
V. Moleküleigenschaften	51
V.1. Gesamtenergie	51
V.2. Molekulare Bindung, Dichten	53

	Seite
V.3. Numerische Ergebnisse	55
V.3.a Gesamtenergie	55
V.3.b Quantenmechanische Dichten	58
VI. Zusammenfassung	61
VII. Anhang	64
VII.1. Matrixelemente der kinetischen Energie	64
VII.2. Überlapp-Matrixelemente	68
VII.3. Matrixelemente der potentiellen Energie	70
VIII. Figuren-Beschreibung	75
IX. Literaturverzeichnis	95

I. Einleitung

Den Ausgangspunkt für die Berechnung von Molekülstrukturen bilden die Arbeiten von Born und Oppenheimer¹⁾ sowie die von Hund²⁾ beziehungsweise Mulliken³⁾ aus den Jahren 1927 und 1928.

Betrachtet man ein diatomisches Molekül mit N Elektronen, so läßt sich die vollständige zeitunabhängige Schrödingergleichung im Schwerpunktsystem in folgender Form angeben:

$$\left\{ - \sum_{K=1}^2 \frac{\hbar^2}{2M_K} \nabla_K^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 - \sum_{K=1}^2 \sum_{k=1}^N \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k' \neq k}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{K=1 \\ K' \neq K}}^2 \frac{Z_K Z_{K'} e^2}{|\vec{R}_K - \vec{R}_{K'}|} \right\} \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E_n \psi_n(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

Dabei werden die elektronischen Koordinaten durch r und die Kernkoordinaten durch R repräsentiert.

Auf Born und Oppenheimer geht nun die Näherung zurück, daß die Kern- und Elektronenbewegung aufgrund des Massenunterschieds entkoppeln. Durchgeführt wird diese Näherung, indem man für die Gesamtwellenfunktion $\psi_n(R, r)$ eine Produktwellenfunktion ansetzt,

$$\psi_n(\vec{R}, \vec{r}) = \phi_n(\vec{R}) \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) ,$$

in der die Funktionen $\varphi_n(\vec{R}, \vec{r})$ die Kernkoordinaten R nur noch als Parameter enthalten. Setzt man diesen Ansatz in die vollständige Schrödingergleichung ein und vernachlässigt die Terme der Form

$$- \sum_K \frac{\hbar^2}{2M_K} [2 \nabla_K \varphi_n(\vec{R}, \vec{r}) \nabla_K \phi_n(\vec{R}) + \phi_n(\vec{R}) \nabla_K^2 \varphi_n(\vec{R}, \vec{r})] ,$$

so ist die molekulare Schrödingergleichung in einen elektronischen und einen Kernanteil separierbar. Molekülrechnungen lassen sich demnach in zwei Schritten vollziehen. Man diskutiert

zunächst für einen molekularen Eigenzustand $\varphi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$ die allgemeine Lösung des elektronischen Anteils

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1}^N \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ k' \neq k}}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_{k'}|} - \sum_{K=1}^2 \sum_{k=1}^N \frac{Z_K e^2}{|\vec{R}_K - \vec{r}_k|} \right] \varphi(\vec{R}, \vec{r}) = E_e(\vec{R}) \varphi(\vec{R}, \vec{r}) .$$

Die Gesamtenergie $E_e(\vec{R})$ wird dann zusammen mit der Kern-Coulomb-abstoßung als effektives Potential zur Lösung des nuklearen Anteils der Schrödingergleichung verwendet. Die Gesamtwellenfunktion $\psi_n(\vec{R}, \vec{r})$ enthält damit kollektive Anteile, wie Vibrations- und Rotationsanregungen der Moleküle.

Da in dieser Arbeit elektronische Molekülstrukturen untersucht werden, ist die weitere Diskussion auf den elektronischen Anteil der Schrödingergleichung beschränkt.

Die Grundlagen zur Berechnung von Einteilchenorbitalen und zur einfachen Konstruktion von Korrelationsdiagrammen lieferten Hund und Mulliken durch die Einführung des unabhängigen Elektron- oder Molekülorbital (MO)-Modells für zweiatomige Moleküle. Dieses Modell enthält die Annahme, daß nur das innere Elektron mit den beiden Kernen wechselwirkt und seinen Zustand ändert. Dabei besetzt es Molekülorbitale, die Lösungen einer (effektiven) Einteilchen-Schrödingergleichung für zwei Ladungszentren sind.

Morse und Stückelberg⁴⁾ studierten mit dem MO-Modell als erste das einfachste und exakt separierbare Molekülsystem, das H_2^+ -Molekülion. Ein wichtiger Bestandteil dieses Modells ist die Diskussion der Elektronenpromotion, d.h. der Erhöhung der Hauptquantenzahl beim Übergang von den getrennten Atomen zum vereinigten Atom. Morse und Stückelberg konstruierten unter Berücksichtigung der Promotion ein Korrelationsdiagramm für H_2^+ , indem sie die Energieniveaus des separierten Systems ($H^+ - H$) und des vereinigten Systems (He^+) berechneten und die MO-Energien im dazwischenliegenden Bereich durch Korrelationsregeln, - das sind Auswahlregeln für Radial-, Azimuthal- und magnetische Quantenzahl -, bestimmten.

Diese einfachen Vorstellungen wurden 1965 von Fano⁵⁾ und Lichten⁶⁾ wieder aufgegriffen und zu einem Elektron-Promotions-

modell zur Beschreibung von Innerschalenanregung bei Ion-Atomstößen entwickelt. Asymmetrische (heteronukleare) Molekülionen wurden 1961 das erste Mal von Gerstein und Krivchenkov⁷⁾ diskutiert. Sie beschrieben in ähnlicher Weise wie Morse und Stückelberg für den symmetrischen Fall die Zustände eines Elektrons im Feld zweier verschiedener Coulombzentren. Danach berechneten einige Autoren, z.B. Bates⁸⁾, Wilson⁹⁾, Helfrich und Hartmann¹⁰⁾ MO-Energien für einfache Systeme. Barat und Lichten¹¹⁾ faßten 1972 die im Laufe der Zeit entwickelten Vorstellungen zur Konstruktion von Korrelationsdiagrammen zusammen und erweiterten das Fano-Lichten Modell auf asymmetrische Systeme. Damit ist es nun möglich, heteronukleare Stöße zu beschreiben und eine Fülle experimenteller Ergebnisse¹²⁻¹⁴⁾ zu interpretieren.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer Näherung erhält man ein stationäres Bild von der elektronischen Struktur eines Moleküls. Durch die Vernachlässigung der dynamischen Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung lassen sich schnelle Ion-Atom oder Atom-Atom Stöße nicht beschreiben. Dazu müßte man zur Diskussion der zeitabhängigen elektronischen Schrödingergleichung übergehen. Eine Möglichkeit zur Lösung bietet die Stoßparameter-Näherung¹⁵⁾, die die dynamische Kopplung explizit enthält und außerdem die Zeitabhängigkeit des Elektron-Kern Potentials berücksichtigt.

Neben den Molekülrechnungen, die auf den einfachen MO-Modellen basieren, werden seit den fünfziger Jahren Moleküle durch Lösung der Vielelektronen-Schrödingergleichung in Hartree-Fock (HF) Näherung berechnet. Damit erhält man Molekülorbitale, die den Zustand jedes Elektrons im mittleren elektrostatischen Feld der zwei Kerne und aller anderen Elektronen beschreiben. Die numerische Lösung der HF-Gleichungen ist für Moleküle jedoch sehr umfangreich. Deshalb schlug Roothan¹⁶⁾ eine Näherung für die HF-Lösung vor, bei der die MO-Wellenfunktionen durch Linearkombination von Einzentrenfunktionen dargestellt werden. Sind die Basisfunktionen vollständig, erhält man die exakten HF-Lösungen. In der Praxis muß man aber mit einem "beschnittenen" Basisansatz arbeiten und erhält Näherungslösungen an HF.

Für geeignete Basisfunktionen existieren umfangreiche Tabellen¹⁷⁻²¹⁾, außerdem komplette Computerprogramme²²⁾, die approximierten HF-Lösungen liefern. In der Literatur sind viele Bei-

spiele für Hartree-Fock-Roothan (HFR) Molekül-Rechnungen zu finden. Einige Ergebnisse sind in Form von Korrelationsdiagrammen zusammengefaßt, siehe z.B. Larkins²³⁾, Thulstrup und Johansen²⁴⁾, Mulliken²⁵⁾, Briggs und Haynes²⁶⁾, Taulbjerg und Briggs²⁷⁾. Die Rechenzeit in der HFR-Approximation hängt stark von der Größe der verwendeten Basis ab, außerdem wird viel Zeit benötigt zur Berechnung der Wechselwirkung zwischen den MO der äußeren Schalen, die die MO der inneren Schalen aber nur wenig beeinflussen.

Deshalb ist es wünschenswert, Methoden zu verwenden, die den Effekt der Abschirmung in einfacher Weise beschreiben. Dazu bieten die quantenstatistischen Modelle nach Thomas²⁸⁾ und Fermi²⁹⁾ (TF) eine geeignete Möglichkeit. Da in dieser Arbeit die TF-Potentiale Verwendung finden, sei eine der möglichen Herleitungen der TF-Modelle an dieser Stelle angedeutet:

Ausgangspunkt der nun folgenden Überlegungen ist das Theorem von Kohn und Hohenberg³⁰⁾, das aussagt, daß die Grundzustandsenergie eines wechselwirkenden, inhomogenen Elektronengases als universelles Funktional der Einteilchendichte $\rho(\vec{r})$ ausgedrückt werden kann.

Betrachtet man (bei Vernachlässigung der Korrelationsenergie) das HF-Energiefunktional in der Darstellung

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \int \tau(\vec{r}) d\tau + \int v(\vec{r}) d\tau + \int v_{\text{ex}}(\vec{r}) d\tau \\ &= \iint \delta(\vec{r}-\vec{r}') \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \rho(\vec{r}', \vec{r}) d^3r d^3r' \\ &\quad + \int d^3r [v_{\text{ne}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}] \\ &\quad - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}, \vec{r}') \rho(\vec{r}', \vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (1.1)$$

so stellt man zunächst fest, daß die kinetische Energiedichte und der Austauschterm durch die vollständige Einteilchendichtematrix bestimmt sind. Diese Terme sind sozusagen für das Ansteigen des numerischen Aufwands mit zunehmender Teilchenzahl verantwortlich.

Man kann nun mit Hilfe der Gradientenentwicklung der Dichtematrix³¹⁻³²⁾ das HF-Energiefunktional durch ein Funktional, das

nur noch von der Einteilchendichte abhängt, approximieren. Dazu interpretiert man $\rho(\vec{r}, \vec{r}')$ als Ortsdarstellung des Dichteoperators $\hat{\rho} = \theta(\epsilon_F - h_{\text{eff}})$, der durch die Besetzungszahl der Niveaus definiert ist. Zur Berechnung der Dichte und des kinetischen Energiefunktionals approximiert man die Wignertransformierte des Dichteoperators durch eine Gradientenentwicklung, die formal als Entwicklung der fouriertransformierten Dichte nach Potenzen von $\hbar$ aufgefaßt werden kann³³⁾. Je nach Anzahl der Terme, die man aus der Gradientenentwicklung berücksichtigt, erhält man das Energiefunktional des TF-Modells oder seiner Erweiterungen⁺:

$$E_{\text{TF}} = \int c_1 \rho(\vec{r})^{5/3} d^3r + \int V_{\text{ne}} \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (1.2)$$

$$E_{\text{TFD}} = E_{\text{TF}} - \int c_2 \rho(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (1.3)$$

$$E_{\text{TFDW}} = E_{\text{TFD}} + \int c_3 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho(\vec{r})} d^3r \quad (1.4)$$

Das TF Energiefunktional enthält den Beitrag nullter Ordnung der kinetischen Energiedichte, das TFD Energiefunktional zusätzlich den nullter Ordnung der Austauschenergiedichte. In der TFDW-Näherung wird außerdem der Term zweiter Ordnung der kinetischen Energiedichte berücksichtigt.

Aus dem jeweiligen Energiefunktional erhält man durch Variation nach ρ eine Euler-Lagrange Gleichung zur Bestimmung der Dichte.

Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, inwieweit man aus solchen Dichten effektive Einteilchenpotentiale, die im Sinne von Hartree-Fock-Slater einen lokalen Austauschterm enthalten, zur Diskussion der Elektronenstruktur zweiatomiger Moleküle gewinnen kann. Die Lösung der effektiven Einteilchen-Schrödingergleichung mit diesen Potentialen stellt im Hinblick auf eine Selbstkonsistenzrechnung den ersten Iterationsschritt dar.

In Teil II der Arbeit wird zunächst ein Überblick über die verschiedenen Methoden zur Lösung der Einteilchen-Zwei Zentren-

⁺) TFD: Thomas-Fermi-Dirac
TFDW: Thomas-Fermi-Dirac-Weizsäcker

Schrödingergleichung gegeben. Anschließend wird die hier verwendete Methode, - die Entwicklung nach Hylleraas-Basisfunktionen -, beschrieben und am H_2^+ -Problem getestet.

Im dritten Teil werden einige in der Literatur gebräuchliche effektive Potentiale aufgeführt und mit dem TF- und TFDW Potential verglichen. Adiabatische Korrelationsdiagramme für homonukleare und heteronukleare Systeme werden in Teil IV berechnet und konstruiert. Der fünfte Teil enthält die Berechnung der Gesamtenergien und Dichten und außerdem eine Diskussion der molekularen Bindung im Rahmen der quantenstatistischen Modelle. Es folgen in Teil VI Zusammenfassung und Ausblick und im Anhang (Teil VII) die Berechnung der Matrixelemente.

Im folgenden werden ausschließlich atomare Einheiten (a.u.) verwendet, die es ermöglichen, die Schrödingergleichung in dimensionsloser Form anzugeben. Dazu wird als atomare Längeneinheit der Bohr'sche Radius

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5.3 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

und als atomare Energieeinheit

$$E_a = \frac{e^2}{a} \approx 27.1 \text{ eV}$$

definiert. Als Konsequenz ergibt sich

$$\hbar = m = e = 1 .$$

II. Lösung des 2-Zentren Problems

Die Diskussion der verschiedenen Lösungsmethoden der effektiven 2-Zentren Schrödingergleichung wollen wir mit dem Wasserstoffmolekülion beginnen, weil nur dafür die elektronische Schrödingergleichung exakt separierbar ist. Die Symmetrien dieser Lösungen bilden die Grundlage zum Verständnis komplexerer Systeme.

Entsprechend seiner Bedeutung gibt es zahlreiche H_2^+ -Rechnungen, die ersten datieren zurück bis ins Jahr 1927. Burrau³⁴⁾ (1927), Wilson³⁵⁾ (1928), Hylleraas³⁶⁾ (1931), Jaffé³⁷⁾ (1934) und andere berechneten den H_2^+ -Grundzustand, zusätzlich einen oder mehrere angeregte Zustände bestimmten z.B. Guillemin und Zener³⁸⁾ (1929), Morse und Stückelberg⁴⁾ (1929), Teller³⁹⁾ (1930) und Dickinson⁴⁰⁾ (1933). Eine vollständige Behandlung des Wasserstoffmolekülions ist bei Bates et al.⁴¹⁾ (1954) zu finden. In dieser Veröffentlichung werden die 10 tiefsten MO im Bereich von 0 bis 10 (a.u.) angegeben.

Wegen seiner einfachen Struktur wird das H_2^+ -Problem oft als Test für Näherungsmethoden verwendet, - so auch in dieser Arbeit -, und soll deshalb etwas ausführlicher beschrieben werden.

II.1. Exakte Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichung für das H_2^+ -Problem

Wir betrachten ein Elektron im Feld zweier Protonen. In atomaren Einheiten läßt sich dafür die elektronische Schrödingergleichung in der Form

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right) \psi = E \psi, \quad \text{mit } Z_1=Z_2=1, \quad (2.1)$$

angeben. r_1 und r_2 sind die Abstände des Elektrons von den beiden Ladungszentren. Die Verbindungslinie zwischen den Kernen ist die z-Achse, und der Kernabstand beträgt $2R$. Statt der Koordinaten

$$\begin{aligned} r_1 &= [x^2 + y^2 + (z+R)^2]^{1/2} \\ r_2 &= [x^2 + y^2 + (z-R)^2]^{1/2} \end{aligned}$$

führen wir die prolaten elliptischen Koordinaten

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2R} , \quad 1 \leq \xi \leq \infty ,$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2R} , \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad \text{ein.}$$

$\varphi = \arctan \frac{y}{x}$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, ist der Rotationswinkel um die internukleare Achse.

Der Zusammenhang zwischen den prolata elliptischen und den kartesischen Koordinaten ist gegeben durch:

$$x = R[(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} \cos\varphi$$

$$y = R[(1-\eta^2)(\xi^2-1)]^{1/2} \sin\varphi$$

$$z = R\xi\eta$$

ξ , η und φ bilden ein orthogonales Koordinatensystem, wobei die Flächen $\xi = \text{const.}$ Ellipsoide, die Flächen $\eta = \text{const.}$ Hyperboloide und die Flächen $\varphi = \text{const.}$ Halbebenen darstellen. Die Schrödingergleichung (2.1) läßt sich in elliptischen Koordinaten in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi}[(\xi^2-1)\frac{\partial \psi}{\partial \xi}] + \frac{\partial}{\partial \eta}[(1-\eta^2)\frac{\partial \psi}{\partial \eta}] + [\frac{1}{\xi^2-1} + \frac{1}{1-\eta^2}]\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ + [\frac{1}{4} R^2 E(\xi^2-\eta^2) + 2R\xi]\psi = 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

angeben.

Mit dem Produktansatz

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = \Lambda(\xi) M(\eta) \Phi(\varphi) \quad (2.3)$$

ist Gleichung (2.2) separierbar und mit der Abkürzung

$p^2 = \frac{1}{4} R^2 E$ erhält man die drei Differentialgleichungen in ξ , η und φ :

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{d}{d\eta}[(1-\eta^2)\frac{dM(\eta)}{d\eta}] + [-A + p^2\eta^2 - \frac{m^2}{1-\eta^2}]M(\eta) = 0 \quad (2.5)$$

$$\frac{d}{d\xi}[(\xi^2-1)\frac{d\Lambda(\xi)}{d\xi}] + [A + 2R\xi - p^2\xi^2 - \frac{m^2}{\xi^2-1}]\Lambda(\xi) = 0 . \quad (2.6)$$

A und m^2 sind die Separationskonstanten.

Gleichung (2.4) hat Lösungen der Form $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$, $m=0,\pm 1,\pm 2, \dots$

2-Zentrenprobleme sind achsialsymmetrisch um die internukleare Achse, d.h. die z-Projektion des Drehimpulsoperators gehört zur Symmetriegruppe des Hamiltonoperators, ist also eine Erhaltungsgröße. Deshalb ist es sinnvoll, die Lösungen von (2.2) nach den m-Quantenzahlen zu klassifizieren. Zustände mit $m = 0$ werden als σ -Zustände, mit $m = \pm 1$ als π -Zustände, mit $m = \pm 2$ als δ -Zustände, u.s.w., bezeichnet. Die gebräuchliche Nomenklatur zur endgültigen Klassifikation der Zustände ist die folgende (s. Ref. 41):

$$1s\sigma_g, 2s\sigma_g, 3s\sigma_g, 2p\sigma_u, 3p\sigma_u, 4p\sigma_u, 3d\sigma_g, \dots$$

(Die Reihenfolge der Zustände gilt für das Wasserstoffmolekülion.)

g steht hier für gerade, u für ungerade Orbitale, je nach Verhalten der Wellenfunktion unter Inversion. Diese Entartung tritt nur bei homonuklearen Systemen auf, bei heteronuklearen Systemen ist die Inversionssymmetrie nicht erhalten. Die Niveaus werden außerdem nach den separated-atom (s.a.) beziehungsweise den united-atom (u.a.) Zuständen klassifiziert. Aus den atomaren s-Orbitalen entstehen beim Übergang zu größeren internuklearen Abständen σ_g -Molekülorbitale, aus p-Orbitalen entstehen ungerade σ und π -MO, aus d-Orbitalen gerade σ , π und δ -MO, u.s.w.

Die beiden anderen Differentialgleichungen (2.5) und (2.6) sind über die Eigenwerte E und die Separationskonstante A gekoppelt. Die Gleichung für η ist nicht spezifisch für das H_2^+ -Problem, weil der internukleare Abstand R in ihr nicht enthalten ist. Ihre Lösungen werden üblicherweise nach den zugeordneten Legendre Polynomen entwickelt:

$$M(\eta) = \sum_1 c_1 P_1^m(\eta) \quad (2.7)$$

Im homonuklearen Fall läuft die Summation je nach Inversions-symmetrie über gerade oder ungerade Werte von 1.

Zur Lösung von Gleichung (2.6) gibt es zwei gleichwertige Ansätze, einen von Hylleraas³⁶⁾ (1931) und einen von Jaffé³⁷⁾ (1934).

Hylleraas entwickelte die Lösungen von Gleichung (2.6) nach der Transformation

$$\Lambda(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} y$$

nach verallgemeinerten Laguerre Polynomen:

$$\Lambda(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-p(\xi-1)} \sum_n c_n L_{nm}(2p(\xi-1)) \quad (2.8)$$

Jaffé verwendete den Ansatz

$$\Lambda(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} (\xi + 1)^\sigma e^{-p\xi} \sum_s g_s \left(\frac{\xi-1}{\xi+1}\right)^s \quad (2.9)$$

Die Koeffizienten g_s lassen sich rekursiv berechnen.

Heute werden beide Ansätze in modifizierter Form zur Entwicklung der Lösungen der Schrödingergleichung nach einem vollständigen Funktionensystem verwendet. Die gekoppelten Differentialgleichungen (2.5) und (2.6) löst man simultan numerisch. Ein Verfahren dazu wird z.B. von Hartmann und Helfrich⁴²⁾ angegeben.

Auf eine umfangreichere Beschreibung der numerischen Probleme wird hier verzichtet, dafür sei auf die am Anfang des Kapitels angeführten Arbeiten verwiesen, in denen alle Details ausführlich diskutiert werden.

Wir wollen die mit der exakten Lösung erzielten H_2^+ -Ergebnisse in Abschnitt II.3. mit zwei Näherungsrechnungen vergleichen.

II.1.a Ein-Zentren Basis (LCAO-Näherung)

Wie bereits erwähnt, kann man die Schrödingergleichung nur für das Wasserstoffmolekölion exakt separieren. Deshalb wurden sehr bald nach Erscheinen der ersten H_2^+ -Rechnungen Näherungsmethoden entwickelt (z.B. Mulliken³⁾ (1928-33), Gilbert⁴³⁾ (1933)), die es erlauben, komplexere Moleküle zu betrachten. Eine dieser Methoden, die auch heute noch von größter Bedeutung ist, ist die LCAO-Näherung⁴⁴⁾ (linear combination of atomic orbitals). Dabei geht man von der Annahme aus, daß sich jedes MO darstellen läßt als lineare Superposition von atomaren Orbitalen (AO) der Atome, die das Molekül bilden.

Betrachten wir dazu noch einmal den H_2^+ -Hamiltonoperator:

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} \quad (2.10)$$

Wäre z.B. das Elektron nahe bei Kern Z_1 , so wäre der $\frac{1}{r_2}$ -Term zu vernachlässigen und der Hamiltonoperator wäre ähnlich dem eines einzelnen Wasserstoffatoms.

Da für große internukleare Abstände die Energie der beiden niedrigsten H_2^+ -Zustände gleich der Energie des H-Atoms im 1s-Grundzustand ist, wäre ein sinnvoller Ansatz für die H_2^+ -Gesamtwellenfunktion gegeben durch

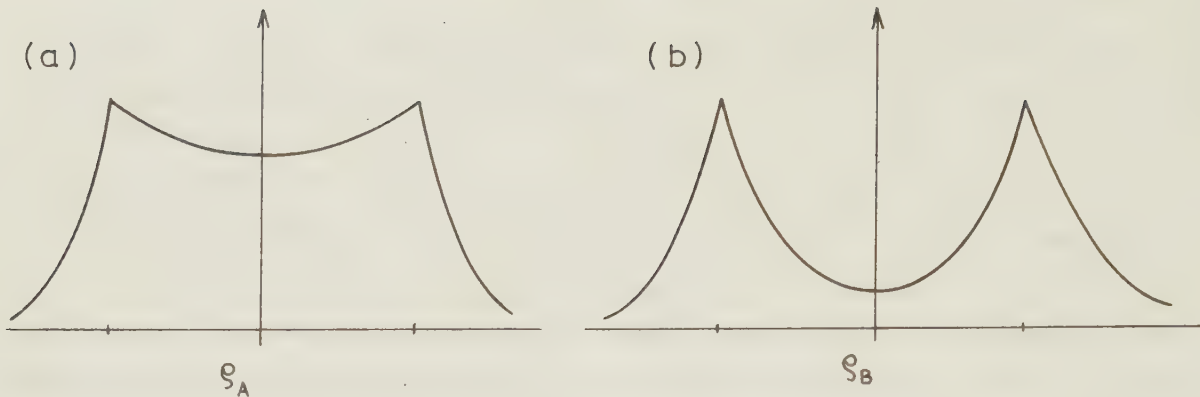
$$\psi(r) = c_1 a(r) + c_2 b(r) , \quad (2.11)$$

wobei $a(r)$ das 1s-Orbital des Atoms A und $b(r)$ das des Atoms B darstellt. c_1 und c_2 sind Normierungsfaktoren. Es gibt keinen Grund, eine höhere Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons bei dem einen oder dem anderen Kern zu vermuten. Deshalb kann man (zunächst nur durch diese Anschauung begründet) zwei MO aus den 1s-AO der beiden Atome konstruieren.

$$\psi_A(r) \sim [a(r) + b(r)]$$

$$\psi_B(r) \sim [a(r) - b(r)]$$

Betrachtet man die Elektronendichten $\rho_A = |\psi_A|^2$ und $\rho_B = |\psi_B|^2$ der beiden MO, so liegt die Vermutung nahe, daß ψ_A bindende



und ψ_B antibindende Orbitale beschreibt. Im Fall (a) wird durch die große Dichte zwischen den Kernen deren Abstoßung vermindert. Im Fall (b) dagegen befindet sich das Elektron eher bei einem der Kerne als in der Mitte und verstärkt dadurch die Abstoßung. Im Fall (a) ist demnach eine stabile Konfiguration möglich, im Fall (b) nicht.

Per Definition heißt ein MO antibindend, wenn die Wellenfunktion unter Inversion antisymmetrisch ist, und bindend, wenn die Wellenfunktion symmetrisch ist.

Die zu den Wellenfunktionen ψ_A und ψ_B gehörigen elektronischen Energien ergeben sich aus

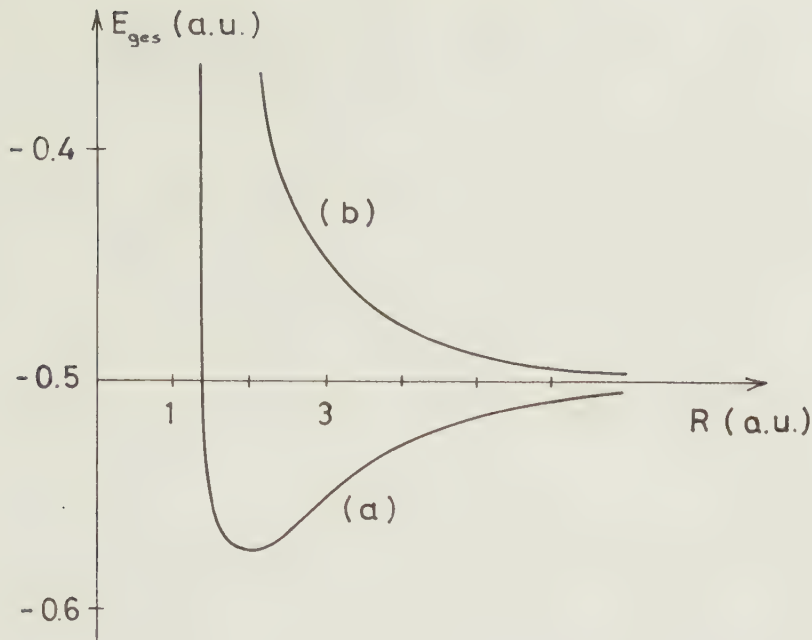
$$E_A = \int \psi_A H \psi_A d\tau$$

$$E_B = \int \psi_B H \psi_B d\tau$$

und können für das H_2^+ -Problem analytisch angegeben werden.

Neben der anschaulichen Definition der Begriffe bindend und antibindend aufgrund der Betrachtung der Dichte der MO ist in der Literatur auch eine Definition aufgrund der folgenden Energiebetrachtung üblich:

Addiert man zu E_A und E_B (als Funktion des Kernabstands) noch die Energie der Kernabstoßung, so erhält man für die jeweilige Gesamtenergie folgende Kurven:



Orbitale des Typs (a), deren Energiekurve ein Minimum besitzt, werden bindend genannt, die des Typs (b) antibindend.

Die zwei möglichen Definitionen der Konzepte bindend und antibindend sind nicht notwendigerweise konsistent.

Der Ansatz (2.11) für die H_2^+ -Gesamtwellenfunktion kann als einfachster LCAO-Ansatz betrachtet werden. In Kapitel II.3. werden wir jedoch sehen, daß die einfache LCAO-Rechnung für das H_2^+ -Problem verglichen mit den exakten Werten nur qualitativ korrekte Resultate liefert.

In modernen Molekülrechnungen verwendet man die LCAO-Näherung, indem man die Molekülfunktionen nach Elektronenfunktionen χ_p entwickelt und mit einer Selbstkonsistenzrechnung den HF-Limit approximiert. Gebräuchliche Einzentrenfunktionen sind die Slater-type-orbitals (STO) und die Gaussian-type-orbitals (GTO). In sphärischen, auf ein Atom zentrierten Koordinaten haben die STO die Form

$$\chi_p = r^{n_p-1} e^{-\xi_p r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

die GTO die Form

$$\chi_p = r^{n_p-1} e^{-\xi_p^2 r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Die GTO stellen die HF-Orbitale schlechter dar als die STO, sind aber bequemer zu handhaben, weil alle auftretenden Integrale analytisch berechnet werden können.

In der Praxis sind verschiedene Modifikationen und Kombinationen der STO und GTO gebräuchlich. Die Konvergenz gegen die numerischen HF-Ergebnisse hängt von der geeigneten Wahl der Entwicklung und Größe der verwendeten Basis ab (s. Ref. 45).

II.1.b 2-Zentren Basis

Eine andere Möglichkeit zur Lösung der 2-Zentren Schrödingergleichung

$$h_{\text{eff}} \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R})$$

ist die Entwicklung der Wellenfunktionen φ_i nach 2-Zentren- anstatt nach 1-Zentren-Funktionen

$$\varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha}^i \psi_{\alpha}(\xi, \eta, \varphi)$$

Zur Konstruktion einer 2-Zentren Basis verwendet man H_2^+ -ähnliche Funktionen. In der Literatur sind für die Funktionen ψ_{α} modifizierte Formen des Hylleraas³⁶⁾-Ansatzes (2.8) und des Jaffé³⁷⁾-Ansatzes (2.9) zu finden, z.B. Wallis⁴⁴⁾ (1954), Murai⁴⁶⁾, Cooley⁴⁷⁾ (1962). Helfrich und Hartmann⁵⁰⁾ zeigten 1965 die algebraische Äquivalenz beider Ansätze. In neueren Anwendungen wird, soweit mir bekannt, nur noch die Hylleraas-Basis verwendet. Müller et al.⁴⁸⁾ behandelten in dieser Basis das unabgeschirmte relativistische 2-Zentren Problem. Helfrich und Hartmann⁴²⁾ konstruierten aus Hylleraas-Funktionen Slater-determinanten für die Valenzelektronen des Acetylens und Äthans, und Eichler und Wille⁴⁹⁾ diskutierten das variable screening Modell in der Hylleraas-Darstellung.

Der Hylleraas-Ansatz ist für die numerische Anwendung einfacher zu handhaben, weil durch die Verwendung der Rekursionsformeln für die Laguerre Polynome die Matrixelemente größtenteils analytisch berechnet werden können. Deshalb werden in dieser Arbeit Basisfunktionen des Hylleraas-Typs in folgender Form verwendet:

$$\psi_{nlm}(\xi, \eta, \varphi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-x/2} L_n^m(x) P_l^m(\eta) e^{im\varphi} . \quad (2.12)$$

ξ , η und φ sind die im Kapitel II.1. definierten prolatten elliptischen Koordinaten.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2R} , \quad 1 \leq \xi \leq \infty$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2R} , \quad -1 \leq \eta \leq 1$$

$$\varphi = \arctan \frac{\varphi}{x} , \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi .$$

Mit $x = \frac{\xi-1}{a}$ wird der Parameter a eingeführt, der das asymptotische Verhalten der Basisfunktionen im Bereich $\xi \rightarrow \infty$ beschreibt. Seine Bestimmung ist für die numerischen Rechnungen von außerordentlicher Wichtigkeit, weil sich durch geschickte Wahl von a die Anzahl der notwendigen Basisfunktionen deutlich verringert. Deshalb wird seine Festlegung in einem besonderen Abschnitt (II.2.b) beschrieben.

Die Funktionen $L_n^m(x)$ entsprechen den verallgemeinerten Laguerre Polynomen, die $P_l^m(\eta)$ den zugeordneten Legendre Polynomen. Da beide vollständige Funktionssysteme sind, bilden auch die $\psi_{nlm}(\xi, \eta, \varphi)$ ein vollständiges Funktionssystem. Durch den Faktor $(\xi^2 - 1)^{m/2}$, der ursprünglich (nach Hylleraas) durch eine Transformation der Differentialgleichung (2.8) entstand, werden die Basisfunktionen (2.12) aber nichtorthogonal.

Mit der Quantenzahl m , $m = 0, 1, 2, \dots$, wird festgelegt, ob $\sigma, \pi, \delta, \dots$ Zustände berechnet werden. Die Indizes n und l

$$n = 0, 1, 2, \dots, n_{\max}$$

$$l = m, m+1, \dots, l_{\max}$$

geben die Größe der Basis an.

Wir wollen im nächsten Abschnitt die Lösung der effektiven 2-Zentren Schrödingergleichung in dieser Basis diskutieren.

II.2. Lösung der 2-Zentren Schrödingergleichung in der Hylleraas-Darstellung

II.2.a Diagonalisierung des Hamiltonoperators

Wir suchen Lösungen der elektrischen 1-Teilchen Schrödingergleichung

$$h_{\text{eff}} \varphi_i(\vec{r}, R) = \epsilon_i(R) \varphi_i(\vec{r}, R) \quad (2.13)$$

für jeden internuklearen Abstand R .

Dazu schreiben wir den Hamiltonoperator in der Form

$$h_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - v_{\text{eff}} \quad (2.14)$$

ohne an dieser Stelle das effektive Potential $v_{\text{eff}}(\vec{r}, \vec{R})$ zu spezifizieren. Die Schrödingergleichung ist mit einem allgemeinen effektiven 1-Teilchen Potential auch in elliptischen Koordinaten nicht mehr separierbar und deshalb nur numerisch zu lösen. Wir entwickeln dazu die Eigenfunktionen φ_i nach den Hylleraas Basisfunktionen ψ_{nlm} (2.13)

$$\varphi_{i,m} = \sum_{nl} c_{nlm}^i \psi_{nlm} \quad (2.15)$$

berechnen in dieser Basis die Matrixelemente des Hamiltonoperators (2.14) und bestimmen die Energieeigenwerte ϵ_i durch Diagonalisierung. Die Eigenschaften der Funktionen ψ_{nlm} wurden im vorigen Abschnitt diskutiert. Wegen ihrer Nichtorthogonalität hat das Diagonalisationsproblem die folgende Struktur:

$$\sum_k \{ \langle \psi_{n',l',m'} | h_{\text{eff}} | \psi_{nlm} \rangle - \epsilon_k \langle \psi_{n',l',m'} | \psi_{nlm} \rangle \} c_{n',l',m'}^k = 0 \quad (2.16)$$

Die Überlappmatrix

$$S = \langle \psi_{n',l',m'} | \psi_{nlm} \rangle \quad (2.17)$$

ist also nicht orthogonal. Ihre Matrixelemente und die des Operators der kinetischen Energie

$$T = \langle \psi_{n',l',m'} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{nlm} \rangle \quad (2.18)$$

lassen sich analytisch berechnen. Die Berechnung der Potentialmatrixelemente

$$V = \langle \psi_{n'l'm'} | v_{\text{eff}} | \psi_{nlm} \rangle \quad (2.19)$$

erfolgt numerisch mit einer Gauß-Legendre Prozedur. Die explizite Berechnung aller Matrixelemente ist im Anhang VII.1,2,3 durchgeführt.

Hat man die Matrixelemente bereitgestellt, ist das nichtorthogonale Eigenwertproblem (2.16) zu lösen. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Einmal kann man, - vor Berechnung der Matrixelemente -, das nichtorthogonale Basissystem auf ein orthogonales projizieren (Schmidt'sche Orthogonalisierung), oder man kann, und das soll hier angewendet werden, zuerst die Überlappmatrix S diagonalisieren und anschließend deren orthogonale Eigenfunktionen als neuen Basissatz verwenden. Um dieses Verfahren zu skizzieren, schreiben wir Gleichung (2.16) in Matrixform:

$$(h_{\text{eff}} - \epsilon S) \vec{c} = 0 \quad (2.20)$$

Die Diagonalisierung der Überlappmatrix liefert eine unitäre Matrix D der Eigenfunktionen und eine Diagonalmatrix S' der Eigenwerte von S . Gleichung (2.20) wird durch die Matrix D transformiert auf

$$(D h_{\text{eff}} D^{-1} - \epsilon \Lambda) Dc = 0 \quad , \quad (2.21)$$

$$\text{mit } \Lambda := DS'D^{-1} \quad .$$

Eine weitere Transformation mit der Matrix $\Lambda^{-1/2}$, die Λ in den Einheitsoperator überführt, liefert

$$(h'_{\text{eff}} - \epsilon 1) \vec{c}' = 0 \quad (2.22)$$

mit

$$h'_{\text{eff}} := \Lambda^{-1/2} D h_{\text{eff}} D^{-1} \Lambda^{-1/2} \quad (2.23)$$

und

$$\vec{c}' := \Lambda^{1/2} D \vec{c}$$

Die Eigenwerte der Gleichung (2.22) entsprechen den Eigenenergien unseres Problems. Nach der Diagonalisierung des Hamiltonoperators (2.23) ist eine Rücktransformation der Eigenfunktionen $\vec{c}'$ notwendig:

$$\vec{c} = D^{-1} \Lambda^{-1/2} \vec{c}' \quad . \quad (2.24)$$

Die numerische Durchführung der Diagonalisierung beruht auf einem Jacobi-Verfahren.

II.2.b Bestimmung des Parameters a

Der Parameter a aus Gleichung (2.12) beeinflusst das Verhalten der Basisfunktionen im asymptotischen Bereich $\xi \rightarrow \infty$. Seine Einführung erlaubt es, den Verlust der Vollständigkeit der Basis, der sich aus praktischen Gründen wegen der Basisbeschneidung ergibt, auszugleichen. Mehrere Möglichkeiten zu seiner Festlegung wurden vom H_2^+ -Problem ausgehend untersucht. Mit den leicht analytisch berechenbaren Matrixelementen des Wasserstoffmolekülions wurde versucht, eine Relation für a zu finden, die sich für größere molekulare Systeme verallgemeinern läßt.

Die verschiedenen Ansätze werden im folgenden skizziert:

1. Für atomare oder molekulare Coulomb-Probleme kann man das Virialtheorem folgendermaßen angeben⁵¹⁾:

$$2 E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = 0 \quad (2.25)$$

Umgeschrieben für H_2^+ gilt:

$$\frac{\langle \psi_{n'1'm'} | -\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} | \psi_{nlm} \rangle}{\langle \psi_{n'1'm'} | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{nlm} \rangle} = -2$$

Daraus läßt sich eine Formel für a ableiten,

$$a = \frac{m + 1}{4R} \quad (2.26)$$

die, so hat sich bei Tests gezeigt, zwar qualitativ richtige

Ergebnisse für H_2^+ liefert, allgemein aber nicht anwendbar ist.

2. Die nächste Methode beruht auf der Berechnung der elektronischen Energie als Funktion des Parameters a :

$$E(a) = \frac{\langle \hat{V} \rangle + \langle \hat{T} \rangle}{\langle \hat{S} \rangle}$$

Die Variation

$$\frac{dE}{da} = 0 \quad \text{liefert eine Bestimmungsleichung}$$

für a , die mit einem Newton-Raphson Verfahren numerisch gelöst wird. Dabei ist von Nachteil, daß man für a keine geschlossene Form angeben kann. Außerdem ist es für größere Systeme zu aufwendig, die Energie als Funktion von a zu bestimmen.

3. Eine weitere Möglichkeit ist, der Argumentation von B. Müller⁵²⁾ folgend den Parameter a durch einen Vergleich des asymptotischen Verhaltens der Basisfunktionen mit dem der Lösungen der Schrödingergleichung festzulegen.

Für die Basisfunktionen ψ_{nlm} gilt im asymptotischen Bereich:

$$\psi_{nlm} \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-\frac{1}{2} \frac{r}{Ra}} \quad (2.27)$$

(r ist der Abstand zwischen dem Elektron und dem Ursprung des Koordinatensystems.)

Für die Lösungen der asymptotischen Schrödingergleichung gilt:

$$\varphi_i \xrightarrow{r \rightarrow \infty} e^{-\sqrt{2|\epsilon|} r} \quad (2.28)$$

Der Vergleich von (2.27) und (2.28) liefert

$$a = [2 R \sqrt{2|\epsilon|}]^{-1}$$

ϵ entspricht in dieser Formel der Energie des einen Elektrons und wird iterativ bestimmt. Als Anfangswert für a wählt man ein a_0 , das z.B. nach Ansatz 1 berechnet wird.

Stellt man die drei Ansätze für das H_2^+ -Problem für $R = 0.5$ a.u. gegenüber,

$\begin{matrix} a \\ m \end{matrix}$	Ansatz 1	Ansatz 2	Ansatz 3
0	0.5	0.628	0.587
1	1.0	1.049	1.027
2	1.5	1.519	1.509

so sieht man, daß die Ergebnisse für den Parameter a in allen 3 Fällen im gleichen Bereich liegen. Anwendbar für allgemeinere Rechnungen ist aber nur die dritte Methode. Gleichung (2.26) ist nur für das H_2^+ -Problem anwendbar. Es hat sich gezeigt, daß man für größere Systeme die Energien der verschiedenen Niveaus einzeln gut durch das Iterationsverfahren (3) optimieren kann, indem man für ϵ nacheinander die Energien der besetzten Zustände einsetzt. Ein solches Verfahren ist aber umständlich, wenn man am gesamten Spektrum der Energieeigenwerte interessiert ist.

Deshalb verwenden wir eine vierte Methode, um a zu bestimmen.

4. Sie besteht darin, daß man für jeden internuklearen Abstand R die Summe der Energien der besetzten Orbitale minimiert. Dieses Verfahren liefert das komplette Energiespektrum der besetzten Niveaus im Mittel besser als Methode 3 und ist z.B. zur Berechnung von Korrelationsdiagrammen besser geeignet. Für das H_2^+ -Problem sind Verfahren 3 und 4 identisch.

Die iterative Bestimmung des Parameters a ist in jedem Fall zeitintensiv, deshalb ist eine Parametrisierung für a anzustreben. Dabei müßte die Abhängigkeit des Parameters von R , von den Ladungszahlen Z_1 und Z_2 und, da a die Asymptotik für $\xi \rightarrow \infty$ beschreibt, auch die Abhängigkeit von der Quantenzahl n aus den Laguerre Polynomen berücksichtigt werden.

Ein möglicher Ansatz für a wäre

$$a = \frac{C(Z_1, Z_2)}{R^{\alpha(n)}} \quad (2.29)$$

Es ist aber bisher nicht gelungen, den Zusammenhang zwischen R , Z_1 , Z_2 und n mit einfachen Funktionen zu beschreiben. Eine empirisch gefundene Bestimmung für a ,

$$a = \frac{4}{(Z_1 + Z_2) \cdot R} \quad , \quad (2.30)$$

zeigt im mittleren R-Bereich recht gute Übereinstimmung mit den iterierten Werten und wird für einige Berechnungen verwendet (s. IV.3.).

II.3. H₂⁺-Testrechnungen

In diesem Kapitel wollen wir zunächst die mit dem Verfahren aus II.2. erhaltenen Lösungen des H₂⁺-Problems mit einer LCAO-Rechnung von Gilbert⁴³⁾ und einer exakten Rechnung von Bates⁴¹⁾ vergleichen. Bates berechnete Energien und Wellenfunktionen durch Lösung der separierten Differentialgleichungen für ξ , η und ρ . Für die η -Differentialgleichung verwendet er Tabellen von Stratton et al.⁵³⁾, der die Separationskonstanten und Entwicklungskoeffizienten als Funktion von $p = \frac{1}{2} R\sqrt{E}$ (vgl. (2.2)) angibt. Zur Lösung der ξ -Differentialgleichung verwendet er von Jaffé angegebene Rekursionsformeln. Die folgende Tabelle 1 zeigt den Vergleich der 2s σ_g , 3p σ_u und 3d σ_g Orbitalenergien in atomaren Einheiten für die drei internuklearen Abstände R = 1., 4., 10. (a.u.).

Tabelle 1

	exakt	LCAO-Nähe- rung	2-Zentren Rechnung	exakt	LCAO-Nähe- rung	2-Zentren Rechnung	exakt	LCAO-Nähe- rung	2-Zentren Rechnung
$2s\sigma_g$	-0.423	-0.333	-0.423	-0.288	-0.268	-0.288	-0.204	-0.201	-0.204
$3p\sigma_u$	-0.239	-0.220	-0.239	-0.245	-0.240	-0.244	-0.200	-0.199	-0.199
$3d\sigma_g$	-0.225	-0.703	-0.225	-0.285	-0.432	-0.285	-0.273	-0.271	-0.273
R = 1.			R = 4.			R = 10.			

Gilbert verwendet als LCAO Ansatz für die σ Zustände atomare 2s und 2p beziehungsweise 3s, 3p und 3d Zustände, für den π Zustand nur den atomaren 2p Zustand. Unsere Ergebnisse stimmen mit den Rechnungen von Bates überein, die LCAO-Werte unterscheiden sich teilweise beachtlich.

Für weitere Vergleiche wollen wir auf die exakten Rechnungen von Teller⁵¹⁾, der die ξ - und η -Differentialgleichung simultan numerisch löst, zurückgreifen, weil dort ausführliche Tabellen mit Orbitalenergien veröffentlicht wurden.

Um auch im Hinblick auf komplexere Systeme einen Überblick über die Anzahl der notwendigen Basisfunktionen zu erhalten, werden in Tabelle 2 die exakten Orbitalenergien für $R = 5$. (a.u.) mit den Energien aus der Lösung der 2-Zentren Schrödingergleichung in der molekularen Basis verglichen. Der Parameter a wird hierbei nach Methode 4 (Minimierung der Summe der Orbitalenergien) bestimmt und die Rechnungen werden in vier verschiedenen großen Basen durchgeführt.

Tabelle 2

	exakt	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 5$ $n_{\max} = 3$	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 5$ $n_{\max} = 5$	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 7$ $n_{\max} = 7$	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 10$ $n_{\max} = 5$
$1s\sigma_g$	-0.72442	-0.72438	-0.72438	-0.72440	-0.72441
$2s\sigma_g$	-0.26551	-0.23158	-0.26434	-0.26550	-0.26550
$3s\sigma_g$	-0.14168	-0.06922	-0.13223	-0.14164	-0.13922
$2p\sigma_u$	-0.67729	-0.67665	-0.67665	-0.67728	-0.67728
$3d\sigma_g$	-0.30601	-0.30347	-0.30597	-0.30601	-0.30600
$3p\sigma_u$	-0.23607	-0.18088	-0.23334	-0.23607	-0.23607

An dieser Tabelle kann man direkt ablesen, daß (5x3) Basisfunktionen offensichtlich nicht ausreichen. Erhöht man die Anzahl auf (5x5), erhält man Orbitalenergien, die alle leicht über den exakten Werten liegen, aber eine deutliche Verbesserung gegenüber der (5x3)-Basis zeigen. Am besten werden die exakten Energien in der (7x7)-Basis approximiert, die Ergebnisse in der (10x5)-Basis sind ebenfalls akzeptabel. Geht man zu großen internuklearen Abständen über, stellt sich heraus, daß eine stark asymmetrische Basis generell besser geeignet ist als eine symmetrische. Tabelle 3 demonstriert dieses Verhalten für $R = 12$. (a.u.) besonders deutlich, weil sich die

Gesamtzahl der Basisfunktionen nur um 1, die Orbitalenergien aber merklich unterscheiden.

Tabelle 3

	exakt	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 7$ $n_{\max} = 7$	2-Zentren- Basis: $l_{\max} = 10$ $n_{\max} = 5$
$1s\sigma_g$	-0.58350	-0.58324	-0.58347
$2s\sigma_g$	-0.19292	-0.19290	-0.19291
$3s\sigma_g$	-0.10644	-0.10639	-0.10641
$2p\sigma_u$	-0.58339	-0.58181	-0.58336

Für größere Systeme erweist es sich ebenfalls als günstig, einen R-abhängigen Basiswechsel durchzuführen. Als grobe Richtlinie für alle Rechnungen, die die Bestimmung des Parameters a nach Methode 4 enthalten, dient folgende Abschätzung:

1. Für kleine R-Werte bis ca. 0.7 (a.u.) ist eine asymmetrische Basis mit mehr n-abhängigen Funktionen geeignet.
2. Für R-Werte von 0.7 bis ca. 1.2 (a.u.) ist eine symmetrische Basis geeignet.
3. Für große R-Werte ist eine asymmetrische Basis mit mehr l-abhängigen Funktionen geeignet.

Wann der Basiswechsel vorgenommen werden muß, ist leicht abhängig vom betrachteten System und wird im Einzelnen nach der minimalen Summe über die Orbitalenergien entschieden.

Wir wollen anhand des Wasserstoffmolekülions noch eine Untersuchung der numerischen Eignung von Methode (3) vornehmen. In den vorangegangenen Rechnungen war eine (5x5)-Basis zu klein, um das exakte Spektrum der Orbitalenergien gut zu approximieren. Wendet man Methode 3 an und iteriert einzeln nach den verschiedenen Niveaus, ist eine (5x5)-Basis hingegen ausreichend, um die exakten Werte bis auf 5 Stellen genau zu reproduzieren. In Tabelle 4 ist es interessant zu sehen, wie sich

bei den Einzeliterationen das Gesamtspektrum verschiebt und nur jeweils eine Orbitalenergie optimiert wird.

Tabelle 4: Iteration nach verschiedenen MO-Zuständen für
R = 1.5 (a.u.)

	Iteration nach $1s\sigma_g$	Iteration nach $2p\sigma_u$	Iteration nach $2s\sigma_g$	Iteration nach $3p\sigma_u$	Iteration nach $3d\sigma_g$	exakt
$1s\sigma_g$	<u>-1.24894</u>	-1.24894	-1.24894	-1.24869	-1.24843	1.24899
$2p\sigma_u$	-0.62315	<u>-0.62316</u>	-0.62315	-0.62305	-0.62299	0.62317
$2s\sigma_g$	-0.38506	-0.38859	<u>-0.38859</u>	-0.38854	-0.38851	0.38860
$3p\sigma_u$	-0.21395	-0.24846	-0.25038	<u>-0.25040</u>	-0.25040	0.25041
$3d\sigma_g$	-0.20839	-0.22787	-0.22925	-0.22928	<u>-0.22928</u>	0.22929

Der Wert, nach dem iteriert wurde, ist in Tabelle 4 unterstrichen. Vergleicht man diese Energien mit den exakten Ergebnissen⁵¹⁾, so stellt man folgendes fest:

Es bietet sich an, statt in Einzelschritten nach jeder Orbitalenergie nur nach dem $3p\sigma_u$ -Zustand zu iterieren, und das Ergebnis als gemittelttes Spektrum zu betrachten, in dem alle Orbitale hinreichend genau genähert sind.

Für große Systeme mit vielen besetzten Zuständen wird eine solche "Mittelung" i.a. aber zu ungenau.

Im Hinblick auf größere Systeme hat die iterative Bestimmung der einzelnen Niveaus den Vorteil, daß man in einer kleinen Basis rechnen kann, - den Nachteil, daß viele Einzeliterationen nötig sind, um alle gebundenen Zustände zu optimieren. Methode 4, die Minimierung der Summe der Energien über die besetzten Orbitale, benötigt dagegen eine größere Anzahl von Basisfunktionen, liefert aber bei geschickt gewähltem Anfangswert für a nach wenigen Iterationsschritten das Gesamtspektrum der Orbitalenergien. Abhängig davon, welches System untersucht wird, muß man von Fall zu Fall entscheiden, ob Methode 3 oder 4 vorzuziehen ist.

III. Effektive Potentiale

Um die Näherungen, die in das hier verwendete effektive Potential eingehen, zu erläutern, möchte ich mit einer kurzen Diskussion des HF-Potentials beginnen. Die HF-Gleichungen für das i-te Orbitale lassen sich in folgender Form angeben:

$$H_0 \varphi_i(\vec{r}) + \sum_j \varphi_i(\vec{r}) \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' - \sum_j \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) .$$

Der zweite Term auf der linken Seite, der direkte Term, enthält für den Fall $i = j$ den Selbstenergiebeitrag, d.h. den Teil des effektiven Feldes, der vom i-ten Elektron hervorgerufen wird. Durch den dritten Term, das Austauschpotential, wird dieser Beitrag aber automatisch korrigiert. Das gilt jedoch ausschließlich für das nichtlokale HF-Potential. In der lokalen Näherung des Austauschterms nach Slater wird der Selbstenergieterm nicht mehr vollständig korrigiert. Dies äußert sich unter anderem im inkorrekten asymptotischen Verhalten des effektiven Potentials.

Deshalb werden empirische Ansätze zur Selbstenergiekorrektur notwendig. Diese werden im folgenden Kapitel zusammen mit analytischen Approximationen für den direkten Term zunächst für atomare Potentiale diskutiert.

III.1. Atomare Potentiale

Die gesamte potentielle Energie in der lokalen Näherung⁶⁷⁾ läßt sich in der Form angeben:

$$V(\vec{r}) = \int v(\vec{r}) d\tau \quad (3.1)$$

$$= \int v_{ne} \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r d^3r' - \int c_2 \rho^{4/3} d^3r ,$$

mit $c_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

Daraus ergibt sich durch Variation nach der Dichte ρ ein effektives Einteilchenpotential:

$$v_{\text{eff}} = \frac{\delta}{\delta \rho} V(\vec{r}) = v_{\text{ne}} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' - \frac{4}{3} c_2 \rho^{1/3} \quad (3.2)$$

$$= U - v_{\text{ex}}$$

U bezeichnet das gesamte elektrostatische Potential, das die Elektron-Kern Wechselwirkung und den direkten Term enthält, v_{ex} das Austauschpotential.

Statt v_{eff} selbstkonsistent zu bestimmen, kann man nun nach Lösung der reinen (oder der erweiterten) TF-Gleichungen für die Dichte ρ die Dichten ρ_{TF} , ρ_{TFD} oder ρ_{TFDW} einsetzen. Rechnungen mit dem einfachen TF-Potential ohne den Austausch-term und ohne Selbstenergiekorrektur weisen bekanntermaßen erhebliche Mängel auf. Deshalb sind Korrekturen erforderlich.

Zur Berechnung des elektrostatischen Potentials U aus den TF-Gleichungen macht man den Ansatz

$$U(r) = \frac{Z}{r} \chi\left(\frac{r}{\mu}\right), \quad \chi \text{ ist die Abschirmfunktion.} \quad (3.3)$$

Der Zusammenhang zwischen Dichte und Abschirmfunktion ist durch die Poisson-Gleichung gegeben:

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \Delta U = \frac{Z}{4\pi} \frac{\chi''}{r} \quad (3.4)$$

Da viele in der Molekülphysik verwendeten 2-Zentren Potentiale aus einer Überlagerung von zwei atomaren Potentialen bestehen, möchte ich einen Überblick über die Entwicklung der atomaren TF-Potentiale geben, zunächst im Hinblick auf das elektrostatische Potential $U(r)$. Dieses Potential und damit der direkte Term werden in der Praxis durch analytische Formen der Abschirmfunktion approximiert.

Die Abschirmfunktion aus Gleichung (3.3) genügt der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = \frac{\chi^{3/2}}{\chi^{1/2}} \quad \text{mit} \quad x = \frac{r}{\mu}$$

Mit den Randbedingungen $\chi(0) = 1$ und $\chi(x \rightarrow \infty) = 0$ lösten Bush und Caldwell⁵⁹⁾ 1931 die obige Differentialgleichung als erste. Ihren numerischen Lösungen wurden die nach und nach entwickelten analytischen Formen der Abschirmfunktion angepaßt. Sommerfeld⁶⁰⁾ verwendete 1932 den Ansatz

$$\chi_S(x) = \left[\frac{1+x}{[12^{3/2}]^{0.772}} \right]^{-3.885} , \quad (3.5)$$

Gaspar⁶¹⁾ 1952 den Ansatz

$$\chi_G(x) = \frac{e^{-0.1837x}}{1+1.05x} \quad (3.6)$$

und Tietz⁶²⁾ 1955

$$\chi_T(x) = [1 + (\frac{1}{8}\pi)^{2/3} x]^{-2} \quad (3.7)$$

Von diesen 3 Approximationen stimmen die von Sommerfeld und Tietz am besten mit der TF-Abschirmfunktion überein. Die genaueste Anpassung (Abweichung nicht über 0.3%) ist die von Latter⁵⁶⁾ aus dem Jahr 1955.

Er verwendete dazu ein Polynom 6. Grades in $x^{1/2}$.

$$\begin{aligned} \chi_L(x) = [1 + 0.02747 x^{1/2} + 1.234 x - 0.1486 x^{3/2} \\ + 0.2302 x^2 + 0.007298 x^{5/2} + 0.006944 x^3]^{-1} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Eine einfachere analytische Form für χ , bei der nur zwei Parameter bestimmt werden müssen, die aber in der Genauigkeit mit dem Latter-Ansatz vergleichbar ist, fanden Green und Wyatt⁶³⁾ 1965:

$$\chi_{G,W}(x) = \left[\frac{e^{x/\delta} - 1}{(1+\beta)} + 1 \right]^{-1} . \quad (3.9)$$

Die damit berechneten Energien weichen einige Prozent von vergleichbaren HFS-Rechnungen ab. Auf die Möglichkeit, in solche Ansätze zusätzliche Skalierungsfaktoren einzuführen, um die Approximation zu verbessern, soll hier nicht eingegangen werden.

In dieser Arbeit wird eine analytische Näherung an die TF-Abschirmfunktion verwendet, die 1977 von Groß⁶⁴⁾ entwickelt

wurde und die eine Modifikation der Latter-Funktion darstellt, aber nur 4 Parameter benötigt:

$$\chi^{\text{TF}}(x) = [1 + 1.4712 x - 0.4973 x^{3/2} + 0.3875 x^2 + 0.002102 x^3]^{-1} \quad (3.10)$$

Außerdem wird eine analytische Approximation an die atomare TFDW-Abschirmfunktion in einer 5-Parameter Form verwendet⁶⁴⁾:

$$\chi^{\text{TFDW}}(r) = \frac{1 + ar}{1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}} \quad (3.11)$$

Eine ausführliche Beschreibung der Parametrisierung, sowohl für χ^{TF} als auch für χ^{TFDW} , Aussagen über deren Genauigkeit, Vergleiche der Gesamtenergien und Auflistung der Parameter sind in Referenz 64 zu finden.

Nach der einführenden Bemerkung über die Selbstwechselwirkung ist es notwendig, den Energiebeitrag des zu betrachtenden Elektrons herauszukorrigieren. Dazu gibt es eine Reihe empirischer Ansätze.

Von Fermi und Amaldi⁵⁴⁾ wurde vorgeschlagen, das TF-Potential aus dem Potential eines neutralen Atoms und einer zusätzlichen Ladung am Kernort zusammenzusetzen.

$$U(r) = \frac{Z-1}{r} \chi\left(\frac{r}{\mu}\right) + \frac{1}{r}, \quad \mu = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4}\pi\right)^{2/3}}{(Z-1)^{2/3}} \quad (3.12)$$

Dieser Ansatz berücksichtigt den Einfluß der positiven Ladung auf die Elektronenwolke nicht, außerdem wird angenommen, daß jedes Elektron gleich zum Potential des neutralen Atoms beiträgt. Die Folge ist, daß das Elektron zu stark gebunden wird. Mayer⁵⁵⁾ (1941) verwendete den gleichen Ansatz wie Fermi, aber ein anderes μ :

$$\mu = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4}\pi\right)^{2/3}}{Z^{1/3}}$$

Damit ist das Elektron noch immer zu stark gebunden, allerdings etwas weniger als bei Fermi.

Coulson und Sharma⁵⁷⁾ (1962) verminderten das TF-Potential um das Coulombpotential $A(\vec{r})$ des betrachteten Elektrons:

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{Z}{r} \chi\left(\frac{r}{\mu}\right) - A(\vec{r}) \quad \text{mit} \\ A(\vec{r}) &= - \int \frac{N \psi^*(\vec{r}_1) \psi(\vec{r}_1)}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.13)$$

Dieses Verfahren ist wohl das realistischste, hat aber den Nachteil, daß das Potential schon die Wellenfunktion ψ enthält, d.h. statt einer Gleichung ist ein Satz von gekoppelten Gleichungen zu lösen.

Latter⁵⁶⁾ machte zur Korrektur der Selbstenergie für das reine TF-Potential den Ansatz

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{Z}{r} \chi\left(\frac{r}{\mu}\right) \quad \text{für } U(r) > \frac{1}{r} \\ &= \frac{1}{r} \quad \text{sonst} \end{aligned} \quad (3.14)$$

der die Gesamtladung und das asymptotische Verhalten richtig beschreibt. Berücksichtigt man die Dirac-Erweiterung des TF-Modells, so stellt man fest, daß die Gesamtladung $Q = \int \rho(\vec{r}) d^3r$ divergiert, wenn man die Dichte in der Asymptotik nicht abbricht.

In dem Latter-Ansatz

$$\begin{aligned} U(r) &= \frac{Z}{r} \chi\left(\frac{r}{\mu}\right) + \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} \left[\frac{Z \cdot \chi\left(\frac{r}{\mu}\right)}{r} \right]^{1/2} \quad \text{für } U(r) > \frac{1}{r} \\ &= \frac{1}{r} \quad \text{sonst} \end{aligned} \quad (3.15)$$

für Potentiale mit Austauschterm ist das richtige "cut-off"-Verhalten der Dichte enthalten.

Wir wollen im nächsten Kapitel nach einem Überblick über die gebräuchlichen 2-Zentren Potentiale unter Berücksichtigung des lokalen Austauschterms und einer Selbstenergiekorrektur das effektive Potential, das zur Lösung der Schrödingergleichung verwendet wird, konstruieren.

III.2. Zwei-Zentren Potentiale

Die Berechnung von effektiven 2-Zentren Potentialen verläuft im Prinzip analog zum vorangehend beschriebenen atomaren Problem. Zur Bestimmung der Dichte sind jedoch die 2-Zentren TF-Gleichung beziehungsweise ihre Erweiterungen zu lösen. Die direkte numerische Lösung ist i.a. sehr aufwendig und nur für das einfache TF-Modell praktikabel. Deshalb versucht man plausible Parametrisierungen für 2-Zentren Potentiale zu finden.

Hund²⁾ setzte 1932 als erster ein effektives 2-Zentren Potential zur Berechnung homonuklearer diatomischer Moleküle aus zwei kugelsymmetrischen Potentialen zusammen. Diese Idee enthalten die meisten der heute gebräuchlichen 2-Zentren Potentiale. Wir wollen in diesem Kapitel zunächst zwei 2-Zentren Potentiale betrachten, die aus atomaren Potentialen zusammengesetzt sind, und die für den direkten Term die atomare analytische Approximation der Abschirmfunktion enthalten:

Whalen und Green⁶⁵⁾ entwickelten 1972 im "Analytic Independent Particle" Modell ein Potential, das aus 2 atomaren Potentialen, die die Abschirmfunktion $\chi_{G,W}$ (3.9) enthalten, besteht:

$$U(r, \mu) = 2 \left\{ \frac{[(Z - \frac{1}{2}) \chi_{G,W}(r_1) + \frac{1}{2}]}{r_1} + \frac{[(Z - \frac{1}{2}) \chi_{G,W}(r_2) + \frac{1}{2}]}{r_2} \right\}. \quad (3.16)$$

Z steht für die Zahl der Protonen in den Kernen, und für $r_{1,2}$ gilt:

$$r_{1,2} = (r^2 + R^2 \pm 2r R\mu)^{1/2} \quad \text{mit } \mu = \cos\theta.$$

Eichler und Wille⁴⁹⁾ verwenden im "variable screening" Modell ebenfalls Abschirmfunktionen der Form $\chi_{G,W}$

$$U(r_1, r_2, R) = - \frac{Z_1}{r_1} \chi_{G,W}(r_1, \alpha_1^{\text{eff}}) - \frac{Z_2}{r_2} \chi_{G,W}(r_2, \alpha_2^{\text{eff}}) \quad (3.17)$$

Mit einer Verallgemeinerung der Hund'schen Formel

$$\alpha_i^{\text{eff}} = \frac{\alpha_i^{\text{s.a.}} \lambda^2 + \alpha_i^{\text{u.a.}} \rho_i^2}{\lambda^2 + \rho_i^2}, \quad i = 1, 2,$$

mit $\rho_i = \frac{r_i}{R}$ und z.B. $\lambda^2 = 3$ für die Systeme N_2 oder F_2 be-

stimmen sie die Parameter aus der $\chi_{G,W}$ -Abschirmfunktion, indem sie zwischen dem separated- und united atomic Limit interpolieren.

Das in dieser Arbeit verwendete effektive 2-Zentren Potential wird auch durch Überlagerung zweier abgeschirmter atomarer Potentiale konstruiert:

$$U = - \frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) - \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) \quad . \quad (3.18)$$

Für $\phi_i(r_i)$, $i=1,2$, ist entweder χ^{TF} oder χ^{TFDW} aus Abschnitt III.1. einzusetzen. Die Parameter sind aber nicht mehr dieselben wie im atomaren Fall. Sie sind jetzt Funktionen des internuklearen Abstands R und werden für jeden Wert von R einzeln optimiert⁶⁴⁾.

Im effektiven Potential v_{eff} soll der Austauschterm berücksichtigt werden, den man in der TF-Näherung schreibt als

$$v_{ex}^{TF} = - c \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (3.19)$$

Daß der Vorfaktor c an dieser Stelle noch nicht definiert ist, deutet an, daß es in der Literatur verschiedene Möglichkeiten gibt, diesen Faktor zu bestimmen.

Slater⁶⁷⁾ konstruiert das Austauschpotential, indem er nach der Variation die TF-Näherung, d.h. die Ersetzung $\phi_k(\vec{r}) \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$, durchführt. Er erhält für c den Wert $\frac{3}{2}$.

Kohn und Sham⁶⁸⁾ approximieren das Energiefunktional zuerst durch ebene Wellen, variieren anschließend nach der Dichtefunktion und erhalten $c = 1$.

Man kann c außerdem in Abhängigkeit von der Ladungszahl⁶⁹⁾, des Elektronenspins⁷⁰⁾ oder der Schalenstruktur⁷¹⁾ definieren, darauf soll hier aber nicht eingegangen werden.

Wir haben Rechnungen mit $c = \frac{3}{2}$ und $c = 1$ durchgeführt (s. III.3.b) und mit dem Austauschvorfaktor nach Slater die besseren Ergebnisse erhalten.

Mit dem Austauschterm nach Gleichung (3.19) und dem Zusammenhang (3.4) zwischen Dichte und Abschirmfunktion ergibt sich für das effektive 2-Zentren TFDW-Potential:

$$v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}} = -\frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) - \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) - c \left[\frac{3}{4\pi^2} \left(\frac{\phi_1''(r_1) Z_1}{r_1} + \frac{\phi_2''(r_2) Z_2}{r_2} \right) \right]^{1/3} \quad (3.20)$$

für $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}} \geq \max(r_1, r_2)$

$$= -\max(r_1, r_2) \quad \text{für} \quad v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}} < \max(r_1, r_2) .$$

In diesem Ansatz ist eine Selbstenergiekorrektur im asymptotischen Bereich berücksichtigt. Wir folgen dabei dem Vorschlag (Gl. 3.15) von Latter⁵⁶⁾ für den atomaren Fall, unterscheiden aber für jeden internuklearen Abstand R , ob sich das Elektron näher an Kern 1 oder an Kern 2 befindet.

Außer diesem Potential wird ein effektives 2-Zentren TF-Potential verwendet in der Form:

$$v_{\text{eff}}^{\text{TF}} = -\frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) - \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) - c \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left[\frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) + \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) \right]^{1/2} \quad (3.21)$$

für $v_{\text{eff}}^{\text{TF}} \geq \max(\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2})$

$$= -\max(\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2}) \quad \text{für} \quad v_{\text{eff}}^{\text{TF}} < \max(\frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2}) .$$

Für den Austauschterm (Gl. 3.19) wird hierbei die Poisson-Gleichung

$$\Delta V = 4\pi\rho = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} V^{3/2} \quad (3.22)$$

und der für ein neutrales Atom gültige Zusammenhang

$$V = \phi \frac{Z}{r}$$

verwendet. Damit ergibt sich

$$\rho = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \left(\phi \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \quad (3.23)$$

und

$$v_{\text{ex}}^{\text{TF}} = -c \left[\frac{3}{\pi} \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \left(\phi \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \right]^{1/3} \quad (3.24)$$

Die Abschirmfunktionen ϕ_i , $i=1,2$, werden durch χ^{TF} statt χ^{TFDW} ersetzt.

Diese beiden Potentiale (3.20) und (3.21) werden zur Lösung der Schrödingergleichung (2.13) verwendet und im nächsten Abschnitt mit drei anderen 2-Zentren Potentialen verglichen.

Eine völlig andere Möglichkeit, ein 2-Zentren Potential zu konstruieren, schlagen Nikulin und Guschina⁶⁶⁾ (1978) vor. Sie geben ein parametrisiertes effektives 2-Zentren Potential an, das eine Modifikation des von Teller und Shalin⁵¹⁾ vorgeschlagenen H_2 -Potentials ist:

$$V_{\text{eff}} = - \frac{2Z_1 - a_1 - b_1}{r_1} - \frac{2Z_2 - a_1 + b_1}{r_2} + \frac{Ra_0}{r_1 r_2} + \frac{\tilde{a}_1}{r_1 r_2} + \frac{b_2 (r_1 - r_2)^2}{R r_1 r_2} \quad (3.25)$$

Für dieses Potential separiert die Schrödingergleichung in elliptischen Koordinaten. Die Schwierigkeit liegt in der Berechnung der Parameter, die durch Vergleich der Potentiale für $R \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ in Übereinstimmung mit den zugehörigen atomaren Energien bestimmt werden.

III.3. Ergebnisse

III.3.a Numerischer Vergleich verschiedener 2-Zentren Potentiale

Um einen Eindruck von der Qualität der verschiedenen effektiven 2-Zentren Potentiale zu bekommen, wollen wir in diesem Kapitel für das N_2 - und Ne_2 -System fünf Potentiale miteinander und im Fall von N_2 mit HF-Rechnungen vergleichen.

Da die von Latter⁵⁶⁾ verwendete analytische Approximation der Abschirmfunktion kaum von χ^{TF} unterscheidbar ist⁶⁴⁾, wird für die Latter-Potentiale mit und ohne Austausch statt χ_L in beiden Fällen χ^{TF} mit den atomaren Parametern verwendet.

Das erste der zu vergleichenden Potentiale wird damit zusammengesetzt aus:

$$v_{\text{eff}}^L = - \left[\frac{Z_1}{r_1} \chi_1^{\text{TF}} + \frac{Z_2}{r_2} \chi_2^{\text{TF}} \right] \quad , \quad (3.26)$$

mit der Selbstenergiekorrektur

$$\begin{aligned} \chi_1^{\text{TF}} &= \frac{0.5}{Z_1} \quad \text{für} \quad \chi_1^{\text{TF}} < \frac{0.5}{Z_1} \\ \chi_2^{\text{TF}} &= \frac{0.5}{Z_2} \quad \text{für} \quad \chi_2^{\text{TF}} < \frac{0.5}{Z_2} \quad . \end{aligned}$$

In einem zweiten Ansatz berücksichtigte Latter die Austausch-
effekte nach Dirac. Dieses Potential, auf den 2-Zentren Fall
übertragen, ergibt: (vgl. 3.15)

$$v_{\text{eff}}^{\text{L+ex}} = - \left[\frac{Z_1}{r_1} \chi_1^{\text{TF}} + \frac{Z_2}{r_2} \chi_2^{\text{TF}} \right] - \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} \left[\frac{Z_1}{r_1} \chi_1^{\text{TF}} + \frac{Z_2}{r_2} \chi_2^{\text{TF}} \right]^{1/2} \quad (3.27)$$

Die Selbstenergiekorrektur entspricht der des ersten Ansatzes.

Als nächstes wählen wir das "variable screening" Potential
(3.16), außerdem das effektive 2-Zentren TF-Potential (3.21)
und das entsprechende TFDW-Potential (3.20) mit dem Austausch-
vorfaktor nach Slater.

Mit diesen fünf Potentialen wird die Schrödingergleichung, so
wie im Kapitel II.2.a beschrieben, gelöst. Die Orbitalenergien
für das N_2 -System sind im Vergleich zu HF-Werten⁷²⁾ in Figur 1
für $R = 0.6$ (a.u.) schematisch dargestellt.

Am schlechtesten werden die HF-Energien mit v_{eff}^L reproduziert.
Dieses Potential liefert außerdem nicht genügend gebundene
Zustände für die 14 Elektronen des Systems.

Erweitert man dieses Potential um den Austauschterm, werden
alle Energien nach unten verschoben, - d.h. es sind jetzt sechs
Zustände gebunden -, aber das $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -Niveau sind noch weit
von den HF-Werten entfernt.

Eine Verbesserung zeigt das TF-Potential. Die schwach gebunde-
nen Zustände stimmen gut mit HF überein, die beiden stärker
gebundenen Zustände liegen auch damit zu hoch. Mit dem TFDW-
Potential wird ein weiteres Absenken des $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -Zustandes

erreicht und damit insgesamt das HF-Spektrum am besten approximiert.

Mit dem von Eichler und Wille⁴⁹⁾ verwendeten Potential $v_{\text{eff}}^{E,W}$ liegen alle gebundenen Zustände unterhalb der HF-Energien.

Dieses Verhalten der fünf Potentiale zeigt sich auch für kleinere und größere internukleare Abstände und wird mit Tabelle 5 für das N_2 -System und mit Tabelle 6 für das Ne_2 -System bestätigt. Für das Ne_2 -System fehlt der Vergleich mit HF-Rechnungen, weil für diesen Fall und die hier gewählten internuklearen Abstände keine HF-Orbitalenergien verfügbar sind.

In Tabelle 6 nähern sich für große internukleare Abstände die mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ berechneten am stärksten gebundenen Orbitale besser den HF-Werten, wenn man für χ^{TFDW} statt der für jedes R optimierten Parameter die atomaren Parameter aus Kapitel III.1. verwendet. Für große R-Werte wird auch der Unterschied zwischen den niedrigsten Orbitalenergien des variable screening Modells und HF geringer, weil $v_{\text{eff}}^{E,W}$ für $R \rightarrow \infty$ in den s.a. Limit übergeht.

In beiden Tabellen liefert das mit v_{eff}^L berechnete Spektrum nicht genügend gebundene Zustände, um die 14 bzw. 20 Elektronen der Systeme im Grundzustand unterzubringen.

Tabelle 5: Vergleich der Orbitalenergien des N_2 -Systems für verschiedene effektive Potentiale und die internuklearen Abstände $R = 0.1, 0.6, 2.068$ (a.u.)

$R = 0.1$ (a.u.)

	ϵ_{HF}	$\epsilon_{\text{E,W}}$	ϵ_{TFDW}	ϵ_{TF}	$\epsilon_{\text{L+ex}}$	ϵ_{L}	
$1\sigma_g$	52.10	55.43	51.49	50.60	49.54	46.37	
$1\sigma_u$	5.32	5.69	5.51	5.48	5.02	3.69	
$2\sigma_g$	4.89	4.86	4.66	4.74	4.40	3.41	
$2\sigma_u$	0.44	0.44	0.34	0.41	0.31	0.08	
$3\sigma_g$	0.30	0.34	0.24	0.31	0.21	-	
$1\pi_u$	4.17	4.34	4.31	4.36	3.96	2.81	
$R = 0.6$ (a.u.)							
$1\sigma_g$	20.47	22.14	19.48	19.11	18.49	16.67	
$1\sigma_u$	16.24	17.98	15.50	15.02	14.37	12.46	
$2\sigma_g$	2.31	2.33	1.65	1.82	1.62	1.04	
$2\sigma_u$	0.97	1.09	0.68	0.81	0.65	0.22	
$3\sigma_g$	0.20	0.94	0.11	0.15	0.06	-	
$1\pi_u$	2.58	3.67	2.23	2.41	2.14	1.36	
$R = 2.068$ (a.u.)							ϵ_{TFDW} (atomare Parameter)
$1\sigma_g$	15.67	15.74	14.97	14.37	13.78	12.05	15.05
$1\sigma_u$	15.67	15.74	14.97	14.37	13.78	12.05	15.05
$2\sigma_g$	1.47	1.99	1.31	1.49	1.32	0.81	1.37
$2\sigma_u$	0.77	1.12	0.56	0.77	0.63	0.22	0.60
$3\sigma_g$	0.63	1.04	0.42	0.67	0.53	0.12	0.47
$1\pi_u$	0.61	1.18	0.61	0.78	0.64	0.24	0.66

Tabelle 6: Vergleich der Orbitalenergien des Ne_2 -Systems für verschiedene effektive Potentiale und die internuklearen Abstände $R = 0.1, 0.6, 1.5$ (a.u.)

$R = 0.1$ (a.u.)

	$\epsilon_{E,W}$	ϵ_{TFDW}	ϵ_{TF}	$\epsilon_{L+\text{ex}}$	ϵ_L
$1\sigma_g$	103.44	98.16	96.97	95.52	90.88
$1\sigma_u$	20.81	17.86	17.63	16.82	14.41
$2\sigma_g$	13.17	11.07	11.18	10.65	9.09
$2\sigma_u$	2.39	1.33	1.57	1.33	0.68
$3\sigma_g$	1.79	0.99	1.23	1.05	0.58
$3\sigma_u$	0.64	0.02	0.12	-	-
$1\pi_u$	14.32	11.96	11.99	11.36	9.48
$1\pi_g$	1.61	0.78	1.01	0.83	0.33

$R = 0.6$ (a.u.)

$1\sigma_g$	41.39	37.08	36.27	35.37	32.75
$1\sigma_u$	39.32	34.95	34.04	33.11	30.37
$2\sigma_g$	6.56	4.51	4.57	4.17	3.05
$2\sigma_u$	4.54	3.18	3.28	2.90	1.76
$3\sigma_g$	3.21	2.32	2.47	2.19	1.41
$3\sigma_u$	0.57	0.18	0.26	0.21	-
$1\pi_u$	6.59	5.03	5.18	4.79	3.67
$1\pi_g$	1.65	0.59	0.77	0.52	-

$R = 1.5$ (a.u.)

						ϵ_{TFDW} (atomare Parameter)
$1\sigma_g$	35.36	32.76	32.06	31.18	28.38	33.07
$1\sigma_u$	35.36	32.76	32.06	31.18	28.28	33.07
$2\sigma_g$	4.79	3.58	3.92	3.63	2.78	3.83
$2\sigma_u$	3.02	2.08	2.28	2.03	1.31	2.28
$3\sigma_g$	2.87	1.88	2.09	1.84	1.13	2.07
$3\sigma_u$	1.62	0.32	0.57	0.27	-	0.55
$1\pi_u$	3.08	2.02	2.31	2.06	1.33	2.24
$1\pi_g$	2.47	1.33	1.58	1.31	0.55	1.54

Insgesamt zeigen diese Rechnungen, daß das effektive 2-Zentren TFDW-Potential am besten zur Berechnung von Orbitalenergien geeignet ist. Der Unterschied zu $v_{\text{eff}}^{\text{TF}}$ ist dabei jedoch nicht so groß wie vielleicht erwartet. Bei der Berechnung der Gesamtenergien werden sich aber die Vorzüge des TFDW-Potentials gegenüber dem TF-Potential herausstellen.

III.3.b Test der Austauschvorfaktoren

Um die Unterschiede in den Austauschvorfaktoren zu demonstrieren, sind die Rechnungen für $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ mit dem Austauschvorfaktor $c = 1$ nach Kohn und Sham⁶⁸⁾ wiederholt worden. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse für das N_2 -System für die gleichen internuklearen Abstände $R = 0.1, 0.6, 2.068$ (a.u.) im Vergleich zu HF-Rechnungen. Der Vergleich entscheidet klar zugunsten des Austauschvorfaktors nach Slater⁶⁷⁾. Deshalb wird in allen weiteren Rechnungen $c = \frac{3}{2}$ gesetzt.

Tabelle 7: Vergleich der Austauschvorfaktoren

$R = 0.1$ (a.u.)

	ϵ_{HF}	ϵ_{TFDW} mit $c=3/2$	ϵ_{TFDW} mit $c=1$
1σ	52.10	51.49	49.39
$1\sigma^g$	5.32	5.51	4.56
$2\sigma^u$	4.89	4.66	3.97
$2\sigma^g$	0.44	0.34	0.22
$3\sigma^u$	0.30	0.24	0.11
$1\pi^g$	4.17	4.31	3.49
u			
$R = 0.6$ (a.u.)			
1σ	20.47	19.48	18.24
$1\sigma^g$	16.24	15.50	14.19
$2\sigma^u$	2.31	1.65	1.25
$2\sigma^g$	0.97	0.68	0.39
$3\sigma^u$	0.20	0.11	0.08
$1\pi^g$	2.58	2.23	1.69
u			
$R = 2.068$ (a.u.)			
1σ	15.67	14.97	13.76
$1\sigma^g$	15.67	14.97	13.76
$2\sigma^u$	1.47	1.31	0.97
$2\sigma^g$	0.77	0.56	0.43
$3\sigma^u$	0.63	0.42	0.32
$1\pi^g$	0.61	0.61	0.38
u			

IV. Korrelationsdiagramme

IV.1. Überblick über die Regeln zur Konstruktion von Korrelationsdiagrammen

In diesem Kapitel werden zunächst die Regeln zur Konstruktion der im folgenden vorgestellten adiabatischen Korrelationsdiagramme beschrieben⁴⁵⁾. Aus adiabatischen Rechnungen kann man zur Untersuchung langsamer Stöße auch diabatische Korrelationsdiagramme konstruieren. Diese werden ebenfalls kurz diskutiert, um einen schematischen Vergleich zwischen den hier berechneten adiabatischen und den diabatischen Korrelationsdiagrammen zu ermöglichen.

Zur Konstruktion adiabatischer Korrelationsdiagramme legt man zunächst die Reihenfolge der Orbitale für die beiden Grenzfälle $R \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ fest. Dafür existieren Tabellen²¹⁾, in denen die Orbitalenergien aller Atome aufgelistet sind. Beim Übergang von $R = 0$ zu kleinen R -Werten wird die Kugelsymmetrie auf Achsialsymmetrie und bei homonuklearen Systemen auf zusätzliche Inversionssymmetrie reduziert. Die Quantenzahl m der Drehimpulsprojektion ist eine Erhaltungsgröße, das bedeutet, u.a. Orbitale mit $m = 0, 1, 2, \dots$ gehen in MO mit gleichen m über.

Aus den nicht entarteten $1s, 2s, 3s, \dots$ u.a. Orbitalen werden $\sigma(m=0)$ -MO, die Entartung der atomaren $p, d, f, \dots$ Orbitale wird beim Übergang zu den Molekülorbitalen teilweise aufgehoben, und es entstehen z.B. aus dem p -Orbital $\sigma, \pi(m=1)$ -MO und aus dem d -Orbital $\sigma, \pi, \delta(m=2)$ -MO. Die energetische Reihenfolge der Molekülorbitale, die aus dem gleichen u.a. Orbital kommen, ist folgendermaßen festgelegt:

$$\epsilon_{\sigma} < \epsilon_{\pi} < \epsilon_{\delta} \dots \quad (\text{nachweisbar mit Störungsrechnung}^{45)}).$$

Außerdem ist bei homonuklearen Systemen noch darauf zu achten, daß alle geraden MO nur mit u.a. Zuständen mit geradem l , entsprechend ungerade MO mit ungeradem verbunden werden können. Man korreliert nun die u.a. mit den s.a. Energieniveaus ausgehend vom tiefsten gebundenen Zustand nach den obigen Regeln unter zusätzlicher Beachtung der Nichtkreuzungsregel, die die

Kreuzung von Orbitalen gleicher Symmetrie verbietet.

Generell gibt es drei Mechanismen, die Kreuzungen von Energieniveaus verursachen. Als erstes ist die schon erwähnte Elektronenpromotion zu nennen. Für $R \rightarrow 0$ wird eine zweite Art von Kreuzungen im Einelektronensystem durch das Quadrupolfeld der beiden Kerne hervorgerufen. Ob diese Art von Kreuzungen auch in Vielelektronensystemen existieren, ist bisher nicht sicher¹¹⁾. Wegen der Aufhebung der Entartung in l_z durch den linearen Starkeffekt treten für große internukleare Abstände zusätzliche Kreuzungen auf. In Vielelektronensystemen wird dagegen durch die Abschirmung die Entartung für s.a. Zustände teilweise aufgehoben. Die durch den Starkeffekt verursachten Kreuzungen im Einelektronenfall werden dadurch zu Pseudokreuzungen. Im u.a. Limit kommt es durch die Abschirmung zu einer Unterschalenaufspaltung.

Um die adiabatischen Korrelationsdiagramme zur Diskussion realistischer Stoßprozesse verwenden zu können, muß man berücksichtigen, daß infolge der äußeren Stoßenergie Übergänge zwischen benachbarten Niveaus stattfinden können. Diese Anregungen einzuschließen ist das Ziel diabatischer Korrelationsregeln. Die Grundlage für diese Regeln stellt die Arbeit von Morse und Stückelberg⁴⁾ aus dem Jahr 1929 dar. Die Autoren gehen von der Separabilität der Schrödingergleichung für das H_2^+ -Problem aus, um Quantenzahlen zu bestimmen, die eine Korrelation der u.a.- und s.a.-Zustände ermöglichen. Diese sogenannten elliptischen Quantenzahlen geben die Zahl der Nullstellen der Wellenfunktion für jede Koordinate an und sind für alle internuklearen Abstände erhalten.

Barat und Lichten¹¹⁾ verfeinerten diesen Ansatz und stellten folgende Regeln zur Konstruktion diabatischer (asymmetrischer) Korrelationsdiagramme auf:

1. Erhaltung der m-Quantenzahl
2. Erhaltung der Radialquantenzahl $n_r = n - l - 1$
3. "swapping"-Regel

Für schwach asymmetrische Systeme ist die Reihenfolge der s.a.-Zustände folgendermaßen festgelegt:

$$1s_A < 1s_B < 2s_A < 2s_B < 2p_A < 2p_B < 3s_A < 3s_B \dots$$

Um die swapping-Regel anwenden zu können, vergleicht man zuerst die Reihenfolge der s.a. Zustände des schwach asymmetrischen Systems mit der des betrachteten Systems. Ist die Reihenfolge identisch, genügen Regel 1 und 2 zur Korrelierung der Niveaus.

Ist die Reihenfolge unterschiedlich, sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- a) Haben die zugeordneten Paare gleiche Radial- und m-Quantenzahl, so vertauscht man die Korrelationen im u.a. Limit gegenüber dem schwach asymmetrischen System.
- b) Sind die n_r - oder m-Quantenzahlen ungleich, so verwendet man nur Regel 1 und 2.

Eichler et al.⁷³⁾ halten die Barat-Lichten Regeln zur Beschreibung von Pseudokreuzungen für unzulänglich und schlagen deshalb eine Änderung der Regel 2 vor. Statt der Erhaltung der Radialquantenzahl verwenden sie $n_r^{u.a.} = n_\theta^{s.a.} = (1-m)_{s.a.}$ zur Konstruktion diabatischer Korrelationsdiagramme. Diese Regel ist empirisch aus Untersuchungen der mit dem variable screening-Modell berechneten adiabatischen Diagramme abgeleitet. Erste Experimente zeigen⁷⁴⁾, daß die Eichler-Wille Regel zumindest für die niedrigsten gebundenen Molekülorbitale der Barat-Lichten Regel vorzuziehen ist.

Es entsteht nun die Frage, ob sich ein System an einer möglichen Kreuzungsstelle diabatisch oder adiabatisch verhält.

Eine Antwort geben Eichler et al.⁷³⁾ durch Berechnung einer kritischen Geschwindigkeit v_c aus der Landau-Zener Formel.

Diese Formel

$$p = \exp \left[- \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle H_{12} \rangle|^2}{v \frac{\partial}{\partial R} (\Delta E_{12})} \right]$$

gibt die Wahrscheinlichkeit für den Übergang zwischen zwei adiabatischen Energiekurven an. H_{12} ist die Wechselwirkung und ΔE_{12} der Energieunterschied zwischen den beiden Niveaus. v entspricht der Projektilgeschwindigkeit.

Definiert man nun die kritische Geschwindigkeit v_c so, daß die Übergangswahrscheinlichkeit den Wert $\frac{1}{2}$ annimmt, kann man eine Kreuzung als adiabatisch oder diabatisch klassifizieren, je

nachdem, ob die Geschwindigkeit v kleiner oder größer als v_c ist.

Wir werden in den nächsten beiden Kapiteln die in dieser Arbeit berechneten adiabatischen Korrelationsdiagramme vorstellen und für ein System einen schematischen Vergleich mit einem diabatischen Korrelationsdiagramm durchführen.

IV.2. Symmetrische Systeme

Für die homonuklearen Systeme N_2 (Figur 2) und Ne_2 (Figur 3) wurden adiabatische Korrelationsdiagramme mit dem effektiven TFDW-Potential, Gleichung (3.20) berechnet. Die Anzahl der Basisfunktionen betrug 45 beziehungsweise 49. Für kleine internukleare Abstände wurde eine (5×9) - für große eine (9×5) -Basis verwendet, für den mittleren Bereich eine (7×7) -Basis. Zur Konstruktion der Diagramme wurden die Orbitalenergien für 12 R-Werte bestimmt.

Für die beiden Systeme N_2 und Ne_2 ist ein Vergleich mit HF-Rechnungen^{23,26)} und Rechnungen aus dem variable screening Modell⁴⁹⁾ möglich. Die Übereinstimmung ist insgesamt gut, im Detail gibt es jedoch Abweichungen. Für das N_2 -System ist der Unterschied im $3\sigma_g$ -Zustand sehr deutlich. Im HF- und TFDW-Korrelationsdiagramm ist dieser Zustand für alle R-Werte gebunden, im variable screening Diagramm ist er im angegebenen Energiebereich um den Wert $R = 0.5$ (a.u.) ungebunden.

Betrachtet man ein symmetrisches, unabgeschirmtes System⁷³⁾, so findet man eine Kreuzung des $2s\sigma$ - und $3d\sigma$ -Orbitals ungefähr bei $R = 0.3$ (a.u.). In den beiden hier betrachteten abgeschirmten Systemen wird diese wirkliche Kreuzung zu einer Pseudokreuzung. Sie liegt für das leichtere, das N_2 -System, bei $R = 0.8$ (a.u.) und wandert für das etwas schwerere Ne_2 -System nach innen bis zu $R = 0.6$ (a.u.). Im Ne_2 -System ist eine andere vermiedene Kreuzung zwischen dem $3\sigma_g$ - und $4\sigma_g$ -Zustand bei $R = 0.3$ (a.u.) lokalisiert.

Im Gebiet um $R = 0.6$ bzw. $R = 0.8$ (a.u.) ändern die meisten Orbitale ihre Struktur. Der $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -Zustand laufen deutlich auseinander, der $3\sigma_g$ -Zustand hat in diesem Bereich ein

Maximum. Eine grobe Abschätzung mit der Formel

$$r = \frac{n}{\sqrt{2} z} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)]^{1/2} \quad (4.1)$$

für den Radius der Atomschalen deutet an, daß in diesem Gebiet die K-Schalen der beiden Atome zu wechselwirken beginnen.

Ein Beispiel für Elektronenpromotion im Sinne von Fano und Lichten, die zu K-Schalenanregung führen kann, ist die Promotion des $1\sigma_u$ -Zustands in den $2p$ -Zustand des vereinigten Atoms. In diesen u.a. Zustand geht auch der $1\pi_u$ -Zustand über. Durch Berechnung der Rotationskopplungsmatrixelemente²⁶⁾ kann man die Wahrscheinlichkeit für den Transfer des Elektrons vom $1\sigma_u$ - in das $1\pi_u$ -Orbital bestimmen.

Das HF-Diagramm²⁶⁾ für N_2 ist mit 3 Sätzen von Basisfunktionen berechnet worden. Daß die Übergänge von einer Basis zur anderen nicht kontinuierlich waren, hat zur Folge, daß die gezeichneten Kurven nicht glatt verlaufen. Für die Ne_2 -HF-Rechnungen wurde die LCAO-Methode mit einem Gauß'schen (5s,3p)-Basissatz verwendet. Die Rechnungen von Eichler und Wille basieren auf 56 Basisfunktionen. Ein Vergleich der Rechenzeiten ist leider nicht möglich, weil die entsprechenden Angaben fehlen.

Zur Berechnung der Orbitalenergien mit dem TFDW-Potential und Bestimmung des Parameters a nach Methode 3 (Kapitel II.2.b) wurden etwa 5 Minuten Rechenzeit auf einer IBM 3168 benötigt. Mit vorgegebenem Parameter a dauert ein Lauf mit der oben angegebenen Basisgröße 43 Sekunden.

IV.3. Asymmetrische Systeme

Die heteronuklearen Korrelationsdiagramme für die Systeme C-Ar, O-Ar, C-Ne und I-Cl wurden mit dem effektiven TFDW-Potential, Gleichung (3.20), das für das System Al-F mit dem effektiven TF-Potential, Gleichung (3.21), berechnet. Die benötigten Basisgrößen waren unterschiedlich. Für C-Ar, O-Ar, C-Ne und Al-F wurde für kleine internukleare Abstände in einer (5x10)-Basis, für große in einer (10x5)- und im mittleren Bereich in einer (7x7)-Basis gerechnet. Für das schwere System I-Cl waren 75 Basisfunktionen notwendig.

Für die Diagramme C-Ar (Figur 4), O-Ar (Figur 5) und C-Ne (Figur 6) wurden die Orbitalenergien für 14 R-Werte bestimmt. Das Al-F System (Figur 7) wurde als einziges im Bereich $0 \leq R \leq 4$ (a.u.) berechnet, zur Konstruktion des Korrelationsdiagramms waren 18 R-Werte nötig. Für das System I-Cl (Figur 8) wurden die Orbitalenergien für 10 R-Werte berechnet.

Eine ungefähre Abschätzung dafür, wann sich die verschiedenen Niveaus im s.a. Limit befinden, erhält man wieder mit Formel (4.1). Für das Al-F System im Grundzustand ergibt sich, daß eine Berechnung bis mindestens $R = 3.0$ (a.u.) notwendig ist, damit auch das am schwächsten gebundene 7σ -Orbital den 3s-s.a. Limit erreicht. An dem Al-F Diagramm kann man erkennen, daß die Orbitale eines Quasimoleküls für große internukleare Abstände gut in die atomaren Zustände der beiden Atome übergehen.

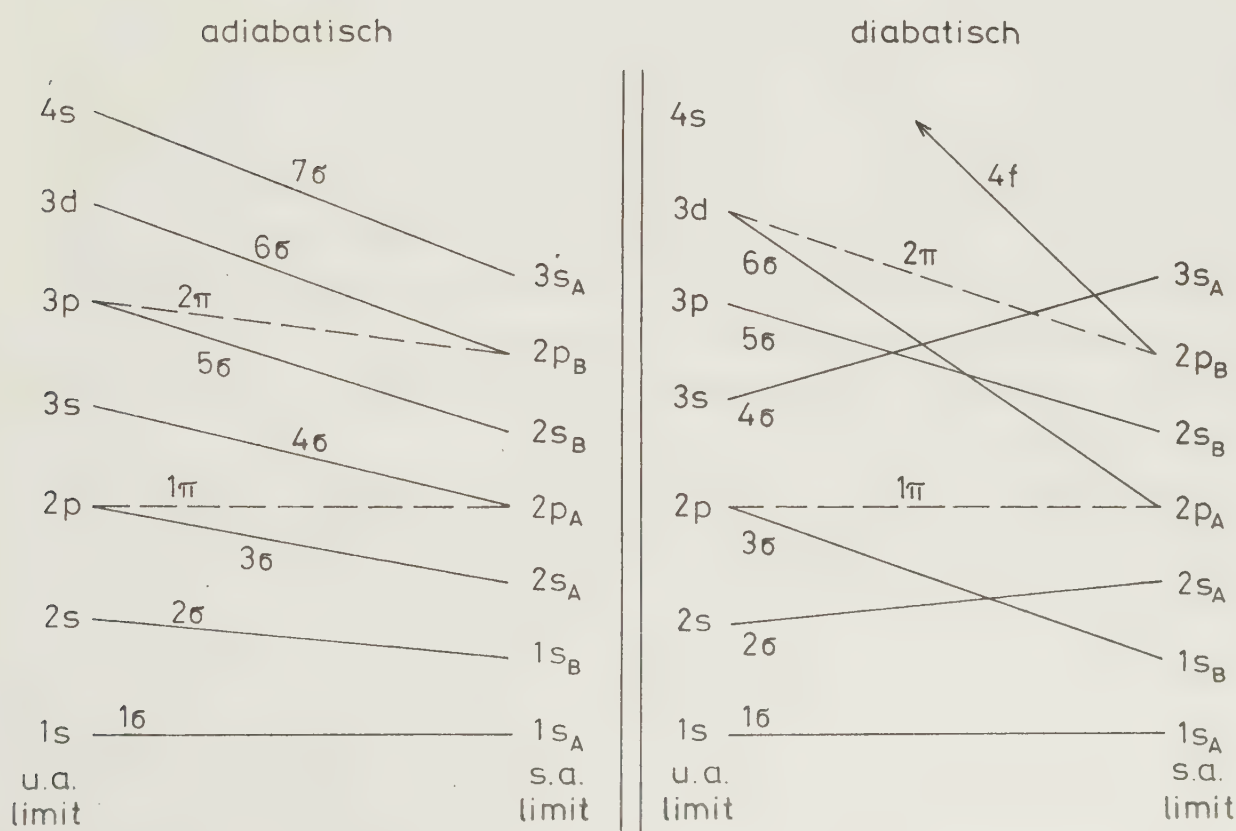
Anhand des Al-F Systems wurde eine empirisch gefundene Formel zur approximativen Bestimmung des Parameters a getestet. Die mit dieser Formel $a^0 = \frac{4}{Z \cdot R}$ (s. Gleichung (2.31)) berechneten Werte für a werden in Tabelle 8 für verschiedene R-Werte mit den nach Methode 4 aus Kapitel II.2.b bestimmten Werten für a verglichen.

Tabelle 8: Vergleich des approximierten Parameters a ($a_{\text{approx.}}$) mit dem berechneten Parameter a (a_{iteriert})

R	$a_{\text{approx.}}$	a_{iteriert}
4.0	0.045	0.049
3.2	0.057	0.060
3.126	0.058	0.064
1.8	0.101	0.123
1.5	0.121	0.146
1.0	0.182	0.230
0.8	0.227	0.30
0.5	0.364	0.420
0.2	0.91	1.01
0.05	3.64	2.98

Die Übereinstimmung ist - bis auf die sehr kleinen internuklearen Abstände - qualitativ recht gut, d.h. ausreichend, um mit dem approximativ berechneten Parameter a Korrelationsdiagramme zu konstruieren. Was für die Systeme I-Cl, C-Ar, C-Ne und O-Ar auch ausgeführt wurde. Man spart damit die Iterationsschritte für jeden R-Wert und reduziert die Rechenzeit drastisch. Für die Berechnung der Gesamtenergien, wo es auf größtmögliche Genauigkeit ankommt, kann das approximative a allerdings nicht verwendet werden.

Um die Unterschiede zwischen diabatischen und adiabatischen Korrelationsdiagrammen zu illustrieren, möchte ich für das Al-F System, - stellvertretend für die anderen Systeme, die qualitativ alle die gleiche Struktur haben -, schematisch das diabatische und das adiabatische Diagramm gegenüberstellen. Die Niveaus werden bei asymmetrischen Systemen nur nach den m -Quantenzahlen klassifiziert und durchnumeriert, weil die Inversionssymmetrie aufgehoben ist und damit die Aufspaltung in gerade und ungerade Orbitale entfällt.



Das diabatische Diagramm ist nach den Regeln von Barat und Lichten¹¹⁾ konstruiert, das adiabatische nach denen von Hurley⁴⁵⁾. Die $m = 0$ Zustände sind in beiden Diagrammen mit durchgezogenen Linien gezeichnet, die $m = 1$ Zustände mit durchbrochenen. Die Unterschiede bezüglich der Kreuzungen sind offensichtlich. Betrachtet man die adiabatischen Diagramme in Figur 3 - Figur 8, sieht man, daß die diabatischen Kreuzungen $2\sigma - 3\sigma$ und $4\sigma - 5\sigma$ für alle Systeme zu Pseudokreuzungen werden. Für das schwerste, das I-Cl System, liegen diese vermiedenen Kreuzungen am nächsten am u.a. Limit.

Die diabatische $5\sigma - 6\sigma$ Kreuzung kann man bei den Systemen I-Cl, C-Ar und besonders deutlich bei O-Ar und Al-F als vermiedene Kreuzung identifizieren.

Im Vergleich zu den symmetrischen Systemen (Figur 2, Figur 3) fällt auf, daß die Pseudokreuzung $4\sigma - 5\sigma$ der asymmetrischen Systeme der realen $2\sigma_u - 3\sigma_g$ Kreuzung entspricht.

Ähnlich wie der $3\sigma_g$ -Zustand im symmetrischen Fall nimmt in den heteronuklearen leichteren Systemen der 5σ -Zustand ein deutliches Maximum bei ungefähr $R = 0.2$ (a.u.) an und liegt um etwa 0.3 (a.u.) über dem 1π -Zustand.

Das im Vergleich zu allen anderen Systemen am unterschiedlichsten strukturierte I-Cl Korrelationsdiagramm wurde im Hinblick auf eine relativistische Erweiterung der TF-Theorie berechnet. Für ein System von 70 Teilchen erwartet man nur kleine relativistische Korrekturen der Orbitalenergien⁸³⁾, kann also gerade noch nichtrelativistisch rechnen. Es ist daher sinnvoll, ein System wie I-Cl oder im symmetrischen Fall Br-Br zur Demonstration der Unterschiede zwischen der relativistischen und nichtrelativistischen Betrachtung zu verwenden.

Für die hier betrachteten asymmetrischen Systeme sind Vergleiche mit HF-Rechnungen nicht möglich.

Die Rechenzeiten für die leichteren Systeme betrugen 42 Sekunden für einen Wert von R und m und - wegen der größeren Anzahl von Basisfunktionen - 170 Sekunden für das System I-Cl.

V. Moleküleigenschaften

V.1. Gesamtenergie

Wir wollen mit den Wellenfunktionen und Orbitalenergien aus den vorangegangenen Kapiteln die gesamte elektronische Energie in erster Ordnung Störungstheorie berechnen.

Dazu schreiben wir den elektronischen Hamiltonoperator in der Form

$$\begin{aligned}\hat{H} &= T + V \\ &= T + V_{en} + V_{ee} \\ &= -\frac{1}{2m} \sum_j \nabla_j^2 - \sum_j \left[\frac{Q_1}{|\vec{r}_j + \vec{R}|} + \frac{Q_2}{|\vec{r}_j - \vec{R}|} \right] + \frac{1}{2} \sum_{k \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_j|}\end{aligned}\quad (5.1)$$

V_{en} bezeichnet das Elektron-Kern Potential und V_{ee} die Elektron-Elektron Wechselwirkung. Die Ladungszahlen der Kerne sind hier Q_1 und Q_2 genannt, um Verwechslungen mit den z-Koordinaten der Positionsvektoren r_j zu vermeiden.

Um den Erwartungswert von $\hat{H}$ zu bestimmen, brauchen wir die Gesamtwellenfunktion ϕ , die sich zusammensetzt aus

$$|\phi\rangle = \hat{A} \prod_k \sum_i f_i^{(k)} \psi_i^{m(k)} \quad (5.2)$$

Die $\psi_i^{m(k)}$ sind die Hylleraas-Basisfunktionen aus Gleichung (2.13), der Index i steht für n und l , der Index k zählt die besetzten Orbitale.

Für den Erwartungswert von $\hat{H}$ gilt damit

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \langle \phi | h_{eff} | \phi \rangle + \langle \phi | \hat{H} - h_{eff} | \phi \rangle \quad (5.3)$$

h_{eff} ist der Hamiltonoperator (2.15) aus der 2-Zentren Schrödingergleichung. Gleichung (5.3) läßt sich schreiben als

$$\begin{aligned}\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle &= \sum_k \epsilon_k + \langle \phi | V - v_{eff} | \phi \rangle \\ &= \sum_k \epsilon_k + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - \langle v_{eff} \rangle\end{aligned}\quad (5.4)$$

Das Problem ist nun, die Zweiteilchen-Matrixelemente $\langle V_{ee} \rangle$ mög-

lichst einfach zu berechnen. Dazu dient folgende Überlegung:
Die exakte Lösung der HF-Gleichung erfüllt das Hellmann-Feymann-Theorem⁷⁵⁾ und damit auch den Virialsatz für diatomische Moleküle⁷⁶⁾:

$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle + R \left\langle \frac{\partial H}{\partial R} \right\rangle = 0 \quad . \quad (5.5)$$

Die in Gleichung (5.2) definierte Gesamtwellenfunktion ϕ ist aber nur eine Lösung der HF-Gleichung in nullter Näherung im Sinne einer Selbstkonsistenzrechnung. Unter der Annahme, daß sich die Rechnung in nullter Näherung wenig von der selbstkonsistenten Rechnung unterscheidet, gilt jedoch Gleichung (5.5) auch für die bisher verwendete Wellenfunktion ϕ .

Aus Gleichung (5.5) ist jetzt $\frac{\partial H}{\partial R}$ zu berechnen. Da aber in Gleichung (5.1) nur das Elektron-Kern Potential V_{en} von R abhängt, reduziert sich die Rechnung auf $\frac{\partial V_{en}}{\partial R}$.

Schreibt man für die Vektoren

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= (0, 0, R) & \text{und} \\ \mathbf{r}_j &= (x_j, y_j, z_j) \quad , & \text{so gilt:} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{en}}{\partial R} &= - \frac{\partial}{\partial R} \left[\sum_j \left\{ \frac{Q_1}{[x_j^2 + y_j^2 + (z_j + R)^2]^{1/2}} + \frac{Q_2}{[x_j^2 + y_j^2 + (z_j - R)^2]^{1/2}} \right\} \right] \\ &= - \sum_j \left\{ - \frac{Q_1 (z_j + R)}{[x_j^2 + y_j^2 + (z_j + R)^2]^{3/2}} + \frac{Q_2 (z_j - R)}{[x_j^2 + y_j^2 + (z_j - R)^2]^{3/2}} \right\} \end{aligned}$$

Wir multiplizieren die Gleichung mit R und setzen $R \frac{\partial V_{en}}{\partial R} = - \tilde{V}$, d.h. $\tilde{V}$ ist definiert als

$$\tilde{V} := - \sum_j \frac{Q_1 (z_j + R) R}{|\vec{r}_j + \vec{R}|^3} + \sum_j \frac{Q_2 (z_j - R) R}{|\vec{r}_j - \vec{R}|^3} \quad . \quad (5.7)$$

Mit dieser Definition erhalten wir für die Gleichung (5.5)

$$2\langle T \rangle + \langle V_{en} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - \langle \tilde{V} \rangle = 0$$

oder

$$\langle V_{ee} \rangle = \langle \tilde{V} \rangle - 2\langle T \rangle - \langle V_{en} \rangle \quad . \quad (5.8)$$

Die Berechnung der Zweiteilchenmatrixelemente $\langle V_{ee} \rangle$ ist damit auf die Berechnung von Einteilchenmatrixelementen zurückgeführt.

Für die Berechnung des Erwartungswerts von $\hat{H}$ ergibt sich jetzt

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \sum_k \epsilon_k + \langle V_{en} \rangle + \langle \hat{V} \rangle - \langle V_{en} \rangle - 2\langle T \rangle - \langle v_{eff} \rangle . \quad (5.9)$$

Setzt man für

$$\sum_k \epsilon_k = \langle T \rangle + \langle v_{eff} \rangle ,$$

so reduziert sich Gleichung (5.9) auf

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = - \langle T \rangle + \langle \hat{V} \rangle . \quad (5.10)$$

Für den Erwartungswert von $\hat{H}$ benötigen wir demnach nur noch die Matrixelemente $\langle \hat{V} \rangle$, ($\langle T \rangle$ wurde in Kapitel II.2. bestimmt), deren Berechnung im Anhang VII.B angegeben wird.

Die numerischen Ergebnisse und ein Vergleich mit HF-Rechnungen werden im Abschnitt V.3. diskutiert.

V.2. Molekulare Bindung und Dichten

Die Frage, ob mit den quantenstatistischen Modellen Molekülbindung beschrieben werden kann, ist von vielen Autoren behandelt worden und war lange Zeit nicht eindeutig beantwortbar.

Jensen⁷⁷⁾ untersuchte mit der TF-Methode 1932 anhand des Rubidiumbromids die Bindung polarer Moleküle und fand für RbBr ein Energieminimum bei dem Gleichgewichtsabstand $R_e = 5.9$ (a.u.).

Eichelberger⁷⁸⁾ berechnete mit den TF- und TFD-Gleichungen 1940 ein stabiles N_2 -Molekül. Man hoffte, daß diese Rechnungen qualitativ richtig waren; aber nachdem Computer zur Verfügung standen, zeigte Sheldon⁷⁹⁾, daß im Rahmen des TFD-Modells keine Bindung für das N_2 -Molekül berechnet werden kann. Er schrieb das Fehlen von Bindung der Tatsache zu, daß in den Rechnungen die kinetische Energie anwächst, wenn sich die beiden N-Atome nähern und schlug vor, mit den quantenstatistischen Modellen nur Systeme mit geschlossenen Schalen zu beschreiben, für die ja keine Bindung existiert.

In den rein quantenstatistischen Modellen werden die Elektronen

wie ein Gas behandelt, d.h. in alle berechneten Größen geht die Gesamtzahl der Elektronen ein. Daher ist es anschaulich verständlich, daß diese Modelle keine chemische Bindung, die durch ein einzelnes Elektron hervorgerufen werden kann, beschreiben.

Der mathematische Beweis dafür wurde 1962 von Teller⁸⁰⁾ geliefert, der zeigte, daß jedes neutrale Molekül in TF- oder TFD-Näherung immer eine höhere Energie hat als die einzelnen Atome, aus denen es besteht.

Dieses Ergebnis wurde 1966 von Bálâzs⁸¹⁾ bestätigt. Er erweiterte die Aussage dahingehend, daß jede Theorie, in der die Ladungsdichte an jedem Raumpunkt nur vom lokalen elektrischen Potential abhängt, unbrauchbar ist zur Beschreibung von Molekülbindung. Das bedeutet aber, daß auf der Basis des TFDW-Modells Bindung berechnet werden kann, weil durch die Weizsäcker-Korrektur das Potential nicht nur von der Dichte sondern auch vom Gradienten der Dichte abhängt (s. Gleichung (1.4)).

Yonei⁸²⁾ hat dann auch mit einem modifizierten Weizsäckerterm für das N_2 -Molekül minimale Energie bei $R_e = 2.43$ (a.u.) erhalten. (Der experimentelle Wert beträgt $R_e = 2.068$ (a.u.)). Da die Bindung nur ein Promille-Effekt der Gesamtenergie ist, ist für solche Rechnungen besondere numerische Genauigkeit erforderlich.

Eine andere Möglichkeit, einen eher anschaulichen Eindruck von der Molekülbindung zu erhalten, ist in der Abbildung elektronischer Dichteverteilungen gegeben. Dazu berechnen wir die quantenmechanische Dichte $\rho_{q.m.}(\vec{r})$ mit den Lösungen der Schrödingergleichung (2.13):

$$\rho_{q.m.}(\vec{r}) = \sum_{k(occ)} \varphi_k^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) . \quad (5.12)$$

Anhand solcher Dichteverteilungen läßt sich der Einfluß der verschiedenen Molekülorbitale auf den Bindungsprozeß gut demonstrieren.

Die Ergebnisse für einige der berechneten Systeme werden im nächsten Kapitel gezeigt.

V.3. Numerische Ergebnisse

V.3.a Gesamtenergie

Die Berechnung der Gesamtenergie (5.11) war mit einigen numerischen Schwierigkeiten verbunden, die sich darin äußerten, daß die numerische Integration der Matrixelemente $\tilde{V}$ (s. Anhang, Gl. 7.11)

$$\begin{aligned} \langle i' | \tilde{V} | i \rangle = 2\pi R \int_{-1}^1 \int_0^{\infty} (-Q_1 \psi_{i'}^{(1)}(r_1) \psi_i^{(1)}(r_1) x_1 dr_1 dx_1 + \\ Q_2 \psi_{i'}^{(2)}(r_2) \psi_i^{(2)}(r_2) x_2 dr_2 dx_2) \end{aligned}$$

zunächst instabil war. Der Grund lag in der besonderen Struktur des Integranden.

Ähnlich wie in Abschnitt VIII.3. (Anhang) erfordert das Integrationsverfahren die Abbildung des Integrationsintervalls auf das Einheitsintervall $[-1, +1]$. In Figur 9 ist der Integrand in Abhängigkeit von r für eine Kombination der Quantenzahlen $n \ 1 \ n' \ 1'$ und für konstantes x aufgetragen. Für andere Kombinationen von Quantenzahlen zeigt sich eine vergleichbare Struktur. Die starken anfänglichen Oszillationen und der Beitrag der Asymptotik machen eine Aufteilung des Integrals in zwei Bereiche notwendig.

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = \int_0^{r_{\max}} f(r) dr + \int_{r_{\max}}^{\infty} f(r) dr$$

Zur Abbildung auf das Einheitsintervall benötigt man zwei Transformationen für jeden Bereich. Zunächst sucht man eine Transformation $y = h(r)$ mit $0 \leq y \leq 1$ und $dr = \frac{d}{dy} (h^{-1}(y)) dy$, die das Integral $I_1 = \int_0^{r_{\max}} f(r) dr$ auf den Bereich $[0, 1]$ abbildet:

$$I_1 = \int_0^1 f(h^{-1}(y)) \frac{d}{dy} (h^{-1}(y)) dy$$

Die Funktion $h(r)$ ist so zu wählen, daß gilt:

- i) $h(0) = 0$
- ii) $h(r_{\max}) = 1$

Danach verwendet man die Funktion $n(y) = 2y-1$ mit $-1 \leq n \leq 1$, um das Integral I_1 auf das Intervall $[-1,+1]$ zu transformieren. Für I_1 gilt dann

$$I_1 = \int_{-1}^1 f(h^{-1}(\frac{n+1}{2})) \frac{d}{dn}(h^{-1}(\frac{n+1}{2})) dn \quad .$$

Die Integration über die großen Oszillationen im ersten Bereich wird mit einer linearen Transformation am stabilsten.

Als Ansatz für die Funktion $h(r)$ wird gewählt:

$$h(r) = \frac{r}{r_{\max}}$$

Die Forderungen i) und ii) sind damit erfüllt.

Im zweiten Bereich fordert man für die Funktion $y = h(r)$, die das Integral $I_2 = \int_{r_{\max}}^{\infty} f(r)dr$ auf den Bereich $[0,1]$ abbildet:

$$\text{iii) } h(r_{\max}) = 1$$

$$\text{iv) } h(\infty) = 0 \quad .$$

Die Projektion auf das Einheitsintervall erreicht man wieder mit der Funktion $n(y) = 2y-1$. Der Beitrag des Integrals im asymptotischen Bereich 2 läßt sich am günstigsten mit einer hyperbolischen Transformation berücksichtigen. Dazu wird für die Funktion $h(r)$ der Ansatz

$$h(r) = \frac{1 + r_{\max}}{1 + r}$$

gewählt.

Diese Funktion hat die geforderten Eigenschaften iii) und iv).

Mit der Aufteilung des Integrals in zwei Bereiche und der Verwendung von verschiedenen Transformationen in diesen Bereichen wird die numerische Integration im Hinblick auf die Stützstellenzahl stabil. Problematisch ist die Abhängigkeit des Parameters $r_{\max}$ vom internuklearen Abstand R . Figur 9 ist gezeichnet für $R = 2.2$ (a.u.). Für diesen R -Wert wurde die Integration mit $r_{\max} = 0.25$ durchgeführt. Da sich die Breite der Anfangsoszillationen ändert, muß $r_{\max}$ aber für die hier berechneten elektronischen Gesamtenergien E_e^{TFDW} zwischen 0.15 und 0.25 variiert werden. Die mit den Lösungen des effektiven TFDW-Problems erzielten

Ergebnisse werden in Tabelle 9 mit HF-Rechnungen von Ermler et al.⁷²⁾ verglichen.

Tabelle 9

R	$-E_e^{\text{TFDW}}$	$-E_e^{\text{HF}}$	$-E_{\text{ges}}^{\text{TFDW}}$	$-E_{\text{ges}}^{\text{HF}}$
2.20	131.55	131.23	109.28	108.96
2.15	132.02	-	109.23	-
2.10	132.59	132.31	109.27	108.98
2.05	133.21	-	109.31	-
2.00	133.88	133.49	109.38	108.99
1.975	134.25	-	109.44	-
1.90	134.93	134.76	109.14	108.97

Die Übereinstimmung mit den HF-Werten ist sehr gut, und der Versuch liegt nahe, nach einem Minimum in der Gesamtenergie $E_{\text{ges}} = E_e + \frac{Z_1 Z_2}{R}$ und damit nach Bindung zu suchen. Durch die große numerische Empfindlichkeit in der Berechnung der Matrixelemente $\langle \hat{V} \rangle$ ist aber die für den Nachweis von Bindung erforderliche Genauigkeit nicht zu erreichen. Wie man an Tabelle 10 sieht, liegen die statistischen Abweichungen in den TFDW-Gesamtenergien in der gleichen Größenordnung wie die zu erwartende Dissoziationsenergie von 0.3 (a.u.).

Ein anderer Mangel liegt direkt in der hier verwendeten graphischen Methode: wollte man in einem größeren R-Bereich das Spektrum der Gesamtenergien angeben, wäre diese Methode zur Bestimmung von r_{max} zu aufwendig und damit nicht anwendbar. Alle anderen Versuche, $\langle \hat{V} \rangle$ zu berechnen, beispielsweise ohne Bereichsaufteilung oder mit verschiedenen anderen Transformationen, scheitern ebenfalls an der R-Abhängigkeit der benötigten Parameter.

Die mit beträchtlichem Aufwand erzielten Ergebnisse möchte ich deshalb nur als prinzipielle Demonstration der Eignung und Qualität des hier verwendeten effektiven 1 Teilchen-Potentials verstehen.

V.3.b Quantenmechanische Dichten

Mit der quantenmechanischen Dichte $\rho_{q.m.}(\vec{r})$ (Gl. 5.12) wurden für das homonukleare N_2 -System und das heteronukleare Al-F System die elektronischen Gesamtdichten für den jeweiligen Gleichgewichtsabstand gezeichnet (Figur 10, Figur 11). $\rho_{q.m.}(\vec{r})$ wurde aus den Lösungen der Schrödingergleichung (2.13), die das effektive TFDW-Potential enthält, konstruiert. Anhand solcher Dichten kann man die molekulare Ausdehnung des betrachteten Systems abschätzen. Modellrechnungen mit Hilfe eines Lennard-Jones Potentials⁸⁵⁾ oder komplizierterer empirischer Potentiale⁸⁷⁾ zeigen, daß über 95% der molekularen Ladung innerhalb der Konturlinie $\rho = 0.002$ (a.u.) liegen, so daß man diese Linie ungefähr als "Molekülrand" bezeichnen kann. Mißt man in Figur 10 anhand der 0.002 Linie die Länge und Breite des N_2 -Moleküls und vergleicht sie mit experimentellen Daten⁸⁸⁾ und den Lennard-Jones Ergebnissen⁸⁶⁾, so erhält man folgende Tabelle:

Tabelle 10: N_2 -Molekülausdehnung in (a.u.)

Breite	Länge	
6.4	8.2	experimentell
6.0	7.87	TFDW
7.32	7.84	Lennard-Jones

Diese Gegenüberstellung läßt erkennen, daß die 0.002 Konturlinie ein physikalisch sinnvolles Maß zur Abschätzung der Molekülgröße ist.

Qualitative Aussagen über den Bindungscharakter der verschiedenen Orbitale sind möglich, wenn man die Orbitaldichten der einzelnen MO betrachtet. Für das N_2 -System sind die Dichteverteilungen der $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, $1\pi_u$ und $3\sigma_g$ Orbitale in Figur 12-17 für $R_e = 2.068$ (a.u.) gezeichnet. Durch die Abschirmung der Außenelektronen haben für diesen internuklearen Abstand das $1\sigma_g$ und $1\sigma_u$ Orbital (Fig. 12,13) einen rein atomaren Charakter. In der Literatur werden diese beiden Orbitale

als K-Schalen- oder Innerschalen-MO bezeichnet. Die Werte der Schnittlinien $\rho = 0.01, 0.035, 0.1, 0.35, 1., 3.5, 10.$ (a.u.) im Vergleich mit ihrer äquidistanten Verteilung weisen darauf hin, daß die quantenmechanische Dichte exponentiell abfällt.

Klassifiziert man die verbleibenden vier Niveaus nach bindenden und antibindenden Orbitalen (s. Kap. II.1.b), erhält man nach der Definition über die Inversionssymmetrie folgende Einteilung⁺⁾ , die sich auch an den einzelnen Diagrammen ablesen läßt:

$2\sigma_g$ - bindend
 $2\sigma_u$ - antibindend
 $1\pi_u$ - bindend
 $3\sigma_g$ - bindend

Das $2\sigma_g$ -Diagramm (Fig. 14) enthält Konturlinien, die die atomaren Dichten verbinden, im $2\sigma_u$ -Diagramm (Fig. 15) dagegen ist die Ladung hauptsächlich hinter den Kernen verteilt, und die um die Kerne zentrierten restlichen atomaren Dichten bleiben separiert. Der Vergleich aller sechs Orbitaldichten zeigt, daß der innere Molekülbereich durch das $1\sigma_g$ - und $1\sigma_u$ -MO festgelegt wird, der äußere Molekülbereich in x-Richtung durch das $1\pi_u$ - und $2\sigma_g$ -MO und in z-Richtung durch das $2\sigma_u$ - und $3\sigma_g$ -MO. Die gesamte Molekülausdehnung hängt somit im wesentlichen von den äußeren Elektronen ab.

Anhand von Dichtedifferenz-Diagrammen^{88,90)}, bei denen die Dichte zusammengesetzt wird aus der molekularen Dichte ρ_{AB} minus den beiden atomaren Dichten ρ_A und ρ_B ,

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B ,$$

kann man detailliertere Aussagen über das Bindungsverhalten des Moleküls machen. Die Differenzdichten werden als Darstellung der Bindungsdichte betrachtet, weil man an ihnen die Bildung von Ladung zwischen und hinter den Kernen und die Entstehung von Ladungsdefizit direkt ablesen kann.

⁺⁾ Nach der Definition über die Gesamtenergie würde man das $3\sigma_g$ -MO als antibindend bezeichnen.

Ein Vergleich der quantenmechanischen Dichte $\rho_{q.m.}(\vec{r})$ mit der Dichte ρ_{TFDW} aus dem TFDW-Modell zeigt Unterschiede in der Umgebung der Kerne (s. Figur 18). Die quantenmechanische Dichte fällt zwischen den Kernen nicht auf Null ab und steigt am Kernort nicht so steil an wie ρ_{TFDW} . Der Wert für die Dichten am Kernort beträgt

$$\rho_{q.m.} = 167.65 \text{ (a.u.)}$$

$$\rho_{TFDW} = 605.53 \text{ (a.u.)} \quad .$$

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die effektive 2-Zentren Schrödingergleichung durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators in der Hylleraas-Basis gelöst. Als Test für die Genauigkeit dieser Lösungsmethode dienten die exakten Rechnungen des H_2^+ -Problems. Das verwendete effektive Potential wurde im Sinne von Hartree-Fock-Slater als Funktional der Dichte aus den TF-Modellen durch Überlagerung zweier abgeschirmter Coulombpotentiale konstruiert unter Berücksichtigung des Austauschterms und einer Selbstenergiekorrektur im asymptotischen Bereich. Es wurden verschiedene Ansätze zur Konstruktion des effektiven Einteilchen-Potentials untersucht, die analytische Approximationen an die Abschirmfunktion enthalten. Als am besten geeignet erwies sich das TFDW-Potential. Die mit diesem Potential berechneten Korrelationsdiagramme für einige diatomische Systeme zeigen gute Übereinstimmung mit entsprechenden HF-Rechnungen. Soweit Vergleiche mit Korrelationsdiagrammen vorliegen, die mit anderen effektiven Einteilchen-Potentialen berechnet wurden, sind deutliche Unterschiede in den schwächer gebundenen Molekülorbitalen zu erkennen. Die hier durchgeführten Rechnungen stimmen dafür am besten mit den HF-Diagrammen überein⁸⁹⁾.

Die mit der quantenmechanischen Dichte und den Orbitalenergien berechneten Gesamtenergien entsprechen sehr gut den HF-Resultaten. Allerdings ist die für den Nachweis von Bindung erforderliche Genauigkeit mit den verwendeten sehr empfindlichen numerischen Methoden noch nicht zu erreichen. Mit der quantenmechanischen Dichte wurden außerdem Molekülausdehnungen abgeschätzt und qualitative Aussagen über den Bindungscharakter der Molekülorbitale gemacht.

Obwohl die hier vorliegenden Rechnungen insgesamt brauchbare Ergebnisse liefern, gibt es einige Ansatzpunkte zu Verbesserungen. Eine Möglichkeit liegt in einer detaillierteren Untersuchung des Austauschterms, beziehungsweise des Austauschvorfaktors. Man könnte beispielsweise versuchen, in das effektive Potential eine zusätzliche Austausch-Inhomogenitäts-Korrektur einzubauen, wie von F. Herman et al.⁹¹⁾ vorgeschlagen. Mit

diesem Zusatz wurden für atomare Gesamtenergien bessere Ergebnisse erzielt als nur mit dem Vorfaktor nach Slater oder Kohn und Sham.

Einen anderen Ansatzpunkt zur Modifizierung der Rechnungen bietet die Hylleraas-Basis. Für den Grenzwert der Funktionen $\psi_{nlm}(\xi, \eta, \varphi)$ aus Gleichung (2.12) gilt:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \psi = 0$$

$$\lim_{R \rightarrow 0} \psi = 0$$

Die Darstellung der Schrödingergleichung in der Hylleraas-Basis wird demnach schlecht für sehr kleine und sehr große internukleare Abstände. Für die hier berechneten Korrelationsdiagramme ergaben sich im asymptotischen Bereich ($R \leq 4$ a.u.) keine Probleme in bezug auf die Genauigkeit der Darstellung. Im u.a. limit liegt der Grund für die ungünstigen Eigenschaften der Basis darin, daß die ξ -Koordinate divergiert. Mit einem raumfesten Koordinatensystem, z.B.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{2}$$

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{2}$$

kann man für $R \rightarrow 0$ einen Übergang der Basisfunktionen in wasserstoffähnliche Wellenfunktionen erreichen. Für sehr kleine internukleare Abstände ($R \leq 0.05$ a.u.) empfiehlt es sich daher, in raumfesten elliptischen Koordinaten zu rechnen.

Als eine direkte Erweiterung der vorliegenden Arbeit ist eine selbstkonsistente Lösung der effektiven Einteilchen-Schrödingergleichung möglich. Dazu berechnet man im nächsten Iterationsschritt mit der quantenmechanischen Dichte ein neues effektives Potential

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= -\frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' - c_1 \rho(\vec{r})^{1/3} \\ &= V_{el} - V_{ex} \end{aligned}$$

Das elektrostatische Potential kann man beispielsweise aus der Poissongleichung erhalten, indem man diese mit Fast Fourier Transforms in den Impulsraum transformiert und ausnutzt, daß die Poissongleichung dort keine Differentialgleichung mehr ist.

Hat man das neue Potential bestimmt, löst man die 2-Zentren Schrödingergleichung und erhält neue Orbitalenergien, Wellenfunktionen und eine neue Dichte. Das Abbruchkriterium für die Iterationen ist die Selbstkonsistenz der Dichte.

Zur Berechnung schwererer Systeme wäre statt der Schrödingergleichung die effektive Einteilchen-Diracgleichung mit noch zu entwickelnden relativistischen TF-Potentialen zu lösen, was in der Hylleraas-Darstellung gut durchführbar ist⁵²⁾. Eine andere Möglichkeit zur relativistischen Beschreibung diatomischer Moleküle haben Fricke et al.⁹²⁾ entwickelt, die die Elektronen-Abschirmeffekte in einem core berücksichtigen.

Im Hinblick auf die Untersuchung schnellerer atomarer Stöße ist die Basis geeignet, die zeitabhängige Schrödingergleichung in Stoßparameternäherung zu lösen. Damit wäre eine Einbeziehung dynamischer Effekte über die Diskussion adiabatischer und diabatischer Korrelationsdiagramme hinaus möglich.

VII. Anhang

VII.1. Berechnung der Matrixelemente der kinetischen Energie

Zu berechnen sind die Matrixelemente des Operators der kinetischen Energie

$$\hat{T} = - \frac{1}{2} \nabla^2$$

bezüglich der Hylleraas-Basisfunktionen

$$\psi_{nlm}(\xi, \eta, \varphi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-x/2} L_n^m(x) P_l^m(\eta) e^{im\varphi}$$

$$\text{mit } x = \frac{\xi - 1}{a}.$$

ξ , η und φ sind die elliptischen Koordinaten aus Kapitel II.1. Benötigt werden dazu das Volumenelement

$$dV = R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$$

und der Laplace-Operator

$$\Delta = \frac{1}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(1 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\},$$

beide in elliptischen Koordinaten.

Den Laplace-Operator spalten wir auf in einen ξ - und einen η -Anteil:

$$\hat{O}_1 = \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2 - 1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

$$\hat{O}_2 = \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{1 - \eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

Damit ergibt sich für die Integrale

$$\langle nlm | \hat{T} | n'l'm' \rangle = - \frac{1}{2} \int_{\xi=1}^{\infty} \int_{\eta=-1}^1 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \psi_{nlm} \frac{1}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} [\hat{O}_1 + \hat{O}_2] \cdot$$

$$\psi_{n'l'm'} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$$

oder

$$\langle nlm | \hat{T} | n'l'm' \rangle = -\frac{1}{2} R (I_1 + I_2) \quad \text{mit}$$

$$I_1 = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \hat{O}_1 \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi$$

und

$$I_2 = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \hat{O}_2 \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi .$$

Die Berechnung der Integrale I_1 und I_2 ist analytisch möglich⁴⁹⁾.
Integral I_2 wird dazu in zwei Teilintegrale zerlegt: $I_1 = I_{1a} + I_{1b}$.

Für I_{1a} gilt:

$$\begin{aligned} I_{1a} &= \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \left[\frac{1}{\xi^2-1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi \\ &= -m'^2 \iiint_{\xi\eta\varphi} (\xi^2-1)^{m/2} e^{-x/2} L_n^m(x) P_1^m(\eta) e^{im\varphi} \left[\frac{1}{\xi^2-1} \right] (\xi^2-1)^{m'/2} \\ &\quad e^{-x/2} L_{n'}^{m'}(x) P_1^{m'}(\eta) e^{-im'\varphi} d\xi d\eta d\varphi . \end{aligned}$$

Mit

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = 2\pi \delta_{mm'}$$

und der Orthogonalitätsrelation der Legendre-Polynome

$$\int_{\eta=-1}^1 P_1^m(\eta) P_1^{m'}(\eta) d\eta = \delta_{11'} \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!}$$

ergibt sich für I_{1a} :

$$\begin{aligned} I_{1a} &= -2\pi \delta_{mm'} \delta_{11'} m^2 \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!} \int_{\xi=1}^{\infty} (\xi^2-1)^{m-1} e^{-x} \\ &\quad L_n^m(x) L_{n'}^m(x) d\xi \end{aligned}$$

Durch die Substitution

$$\xi = ax + 1, \quad 0 \leq x \leq \infty, \quad \text{und}$$

$$d\xi = a dx$$

erhält man

$$\begin{aligned} I_{1a} &= -2\pi \delta_{mm'} \delta_{11'} m^2 \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!} a^{2m-1} \int_{x=0}^{\infty} x^{m-1} \\ &\quad \left(x+\frac{2}{a}\right)^{m-1} e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) dx \end{aligned}$$

Dieses Integral wird später mit Hilfe der Orthogonalitätsrelation für die Laguerre Polynome umgeformt.

Für I_{1b} gilt

$$I_{1b} = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi.$$

Setzt man für ξ die oben angegebene Substitution ein und führt die φ - und η -Integration aus, so bleibt übrig:

$$I_{1b} = 2\pi \delta_{mm'} \delta_{ll'} \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!} a^{2m+1} \int_{x=0}^{\infty} x^{m/2} (x+\frac{2}{a})^{m/2} e^{-x/2} \cdot \\ L_n^m(x) \left[\frac{d}{dx} x(x+\frac{2}{a}) \frac{d}{dx} \right] x^{m/2} (x+\frac{2}{a})^{m/2} e^{-x/2} L_{n'}^m(x) dx$$

Die Berechnung dieser Integrale ist äußerst langwierig, weil der Operator auf die vier x -abhängigen Faktoren der Basisfunktionen wirkt. Mit den Rekursionsformeln⁸⁵⁾

$$\frac{d}{dx} L_n^m(x) = \frac{n}{x} L_n^m(x) - \frac{(n+m)}{x} L_{n-1}^m(x)$$

und

$$L_{n-2}^m(x) = \frac{(2n+m-1)}{(n+m-1)} L_{n-1}^m(x) - \frac{x}{(n+m-1)} L_{n-1}^m(x) - \frac{n}{(n+m-1)} L_n^m(x)$$

ist es aber möglich, die Integrale I_{1b} auf Integrale der Form I_{1a} zurückzuführen.

Die Berechnung der Integrale I_2 , $I_2 = I_{2a} + I_{2b}$, ist weniger aufwendig.

Für I_{2a} gilt

$$I_{2a} = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \left[\frac{1}{1-\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right] \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi \\ = -2\pi \delta_{mm'} m^2 \int_{\xi} (\xi^2 - 1)^m e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) d\xi \int_{\eta} P_1^m(\eta) \cdot \\ \left[\frac{1}{1-\eta^2} \right] P_1^m(\eta) d\eta.$$

Für I_{2b} gilt

$$I_{2b} = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1-\nu^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] \psi_{n'l'm'} d\xi d\eta d\varphi$$

$$= 2\pi \delta_{mm'} \int_{\xi} (\xi^2 - 1)^m e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) d\xi \int P_1^m(\eta) \cdot$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] P_1^m(\eta) d\eta \quad .$$

Mit Hilfe der Differentialgleichung der Legendre-Polynome⁸⁵⁾ in der Form

$$\left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] P_1^m(\eta) = \left[\frac{m^2}{1 - \eta^2} - 1(1+1) \right] P_1^m(\eta)$$

ist das Integral I_{2b} in 2 Teilintegrale zerlegbar. Das erste Teilintegral wird gegen das Integral I_{2a} aufgehoben, und es bleiben insgesamt zur Berechnung von I_2 noch Integrale der Form

$$I_2 = -2\pi \delta_{mm'} \delta_{11'} \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!} 1(1+1) a^{2m+1} \cdot$$

$$\int_{x=0}^{\infty} x^m (x + \frac{2}{a})^m e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) dx$$

übrig. Definiert man nun

$$I_s(n, n', m) := \int_0^{\infty} e^{-x} x^{m+s} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) dx$$

mit $s = m - k = 0, 1, 2, \dots$,

und schreibt $(x + \frac{2}{a})^m$ über den binomischen Lehrsatz um,

$$(x + \frac{2}{a})^m = \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} x^{m-k} \left(\frac{2}{a}\right)^k ,$$

so kann man alle Integrale zusammenfassen und mit der Rekursionsformel⁸⁵⁾

$$I_s(n, n', m) = (2n' + m + 1) I_{s-1}(n, n', m)$$

$$- (n' + m) I_{s-1}(n, n' - 1, m)$$

$$- (n' + 1) I_{s-1}(n, n' + 1, m)$$

auf die Orthogonalitätsrelation der Laguerre Polynome

$$I_0(n, n', m) = \int_{x=0}^{\infty} e^{-x} L_n^m(x) L_{n'}^m(x) dx = \delta_{nn'} \frac{(n+m)!}{n!}$$

zurückführen.

Das Endergebnis für die Matrixelemente der kinetischen Energie sieht damit folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} \langle nlm | \hat{T} | n'l'm' \rangle &= -\pi R \delta_{mm'} \delta_{ll'} \frac{(l+m)!}{(l+\frac{1}{2})(l-m)!} a^{2m+1} \cdot \\ &\sum_{k=0}^m \binom{m}{k} \left(\frac{2}{a}\right)^k [a_0 I_{m-k}(n, n'-1, m) + b_0 I_{m-k}(n, n', m) \\ &+ b_1 I_{m+1-k}(n, n', m) + b_2 I_{m+2-k}(n, n', m)] \end{aligned}$$

mit

$$a_0 = -(n'+m)(m+1)$$

$$b_0 = (n'+m)(m+1) - \frac{1}{a}(2n'+m+1) - l(l+1)$$

$$b_1 = \frac{1}{2a} - (n'+m+1)$$

$$b_2 = \frac{1}{4} \cdot$$

VII.2. Berechnung der Überlapp-Matrixelemente

Zur Berechnung der Überlappintegrale

$$\langle nlm | n'l'm' \rangle = R^3 \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$$

zerlegt man das Volumenelement in einen ξ - und einen η -Anteil und erhält damit 2 Integrale

$$S_1 = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'} (\xi^2 - 1) d\xi d\eta d\varphi$$

und

$$S_2 = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'} (1 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \cdot$$

Mit der Substitution für ξ und den φ - und η -Integralen aus Teil VII.1. ergibt sich für S_1 :

$$\begin{aligned} S_1 &= 2\pi \delta_{mm'} \delta_{ll'} \frac{(l+m)!}{(l+\frac{1}{2})(l-m)!} a^{2m+3} \int_{x=0}^{\infty} x^{m+1} \left(x + \frac{2}{a}\right)^{m+1} \cdot \\ &e^{-x} L_n^m(x) L_n^m(x) dx \cdot \end{aligned}$$

Um das Integral S_2 berechnen zu können, muß man zuerst mit der

Rekursionsformel⁸⁵⁾

$$\eta P_1^m(\eta) = \frac{1}{2l+1} [(1-m+1) P_{l+1}^m(\eta) + (1+m) P_{l-1}^m(\eta)]$$

den Term $\eta^2 P_1^m(\eta)$ bestimmen.

$$\begin{aligned} \eta^2 P_1^m(\eta) &= \frac{(1-m+1)(1-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^m(\eta) + \\ &+ \left[\frac{(1-m+1)(1+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} + \frac{(1+m)(1-m)}{(2l+1)(2l-1)} \right] P_1^m(\eta) + \\ &+ \frac{(1+m)(1+m-1)}{(2l+1)(2l-1)} P_{l-2}^m(\eta) \end{aligned}$$

Danach kann man alle auftretenden η -Integrale auf die Orthogonalitätsrelation der Legendre-Polynome zurückführen und die Integrale S_1 und S_2 , wie in Teil VII.1. beschrieben, zusammenfassen zum Endergebnis:

$$\langle nlm | n'l'm' \rangle = R^3 (S_1 + S_2)$$

$$= 2\pi R^3 \delta_{mm'} \frac{(1+m)!}{(1+\frac{1}{2})(1-m)!} a^{2m+1} \sum_{k=0}^m \binom{m}{k} \left(\frac{2}{a}\right)^k .$$

$$[c_0 I_{m-k}(n, n', m) + c_1 I_{m+1-k}(n, n', m) + c_2 I_{m+2-k}(n, n', m)]$$

mit

$$c_1 = 2a \delta_{11'}$$

$$c_2 = a^2 \delta_{11'}$$

$$c_0 = \left\{ 1 - \frac{1}{2l+1} \left[\frac{(1-m+1)(1+m+1)}{(2l+3)} + \frac{(1-m)(1+m)}{(2l-1)} \right] \right\} \delta_{11'}$$

$$- \frac{(1+m+2)(1+m+1)}{(2l+3)(2l+5)} \delta_{1,1'-2} - \frac{(1-m-1)(1-m)}{(2l-3)(2l-1)} \delta_{1,1'+2} .$$

VII.3. Berechnung der Matrixelemente der potentiellen Energie

Die Matrixelemente

$$\langle nlm | \hat{V} | n'l'm' \rangle = \iiint_{\xi\eta\varphi} \psi_{nlm} v_{\text{eff}} \psi_{n'l'm'} R^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi$$

sind nicht analytisch berechenbar.

Für die numerische Integration verwenden wir

$$v_{\text{eff}} \hat{=} \left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} \right) \phi_{\text{eff}} .$$

Führt man die ρ -Integration aus und schreibt für

$$\begin{aligned} r_1 &= R(\xi + \eta) & \text{und} \\ r_2 &= R(\xi - \eta) , \end{aligned}$$

dann ergibt sich für die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle nlm | \hat{V} | n'l'm' \rangle &= 2\pi \delta_{mm'} R^2 \iint_{\xi\eta} (\xi^2 - 1)^m e^{-x} \\ &\quad L_n^m(x) L_{n'}^m(x) P_1^m(\eta) P_1^m(\eta) \left(\frac{Z_1}{(\xi + \eta)} + \frac{Z_2}{(\xi - \eta)} \right) \phi_{\text{eff}} \\ &\quad (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta . \end{aligned}$$

Die Integration erfolgt mit einer Gauß-Legendre Prozedur. Dazu ist die Abbildung der Koordinate ξ , $1 \leq \xi \leq \infty$, auf das Einheitsintervall $[-1, 1]$ notwendig. Da der Integrand mit wachsendem ξ exponentiell abfällt, kann man ein ξ_{max} finden, so daß gilt:

$$\int_1^{\infty} f(\xi) d\xi \hat{=} \int_1^{\xi_{\text{max}}} f(\xi) d\xi .$$

Die Transformation auf $[-1, 1]$ erreicht man dann z.B. mit

$$\begin{aligned} S &= \frac{2}{\xi} & \text{und der Definition} \\ S - 1 &= \frac{1}{\xi_{\text{max}}} \\ x &:= \frac{1}{1 - \frac{1}{\xi_{\text{max}}}} . \end{aligned}$$

Für $\xi = 1$ nimmt x den Wert 1, für $\xi = \xi_{\text{max}}$ den Wert -1 an.

Das Integral wird damit transformiert auf

$$\int_{-1}^1 f(\xi(S(x))) \frac{2 - \frac{2}{\xi_{\max}}}{S(x)^2} dx.$$

Für $\xi_{\max}$ gilt:

$$\xi_{\max} = \frac{2 R_{\max}}{R} + 1.$$

Der Parameter $R_{\max}$ wird vorgegeben.

VII.4. Berechnung der Matrixelemente $\langle \hat{V} \rangle$

Definition von $\hat{V}$:

$$\hat{V} := - \sum_j \frac{Q_1(z_j + R) R}{|\vec{r}_j + \vec{R}|^3} + \sum_j \frac{Q_2(z_j - R) R}{|\vec{r}_j + \vec{R}|^3}$$

Zu berechnen sind die Matrixelemente von $\hat{V}$ bezüglich der Gesamtwellenfunktion ϕ . Für ϕ gilt: (s. Gleichung (5.2))

$$\phi = \hat{A} \prod_k \sum_i f_i^{(k)} \psi_i^{m(k)}$$

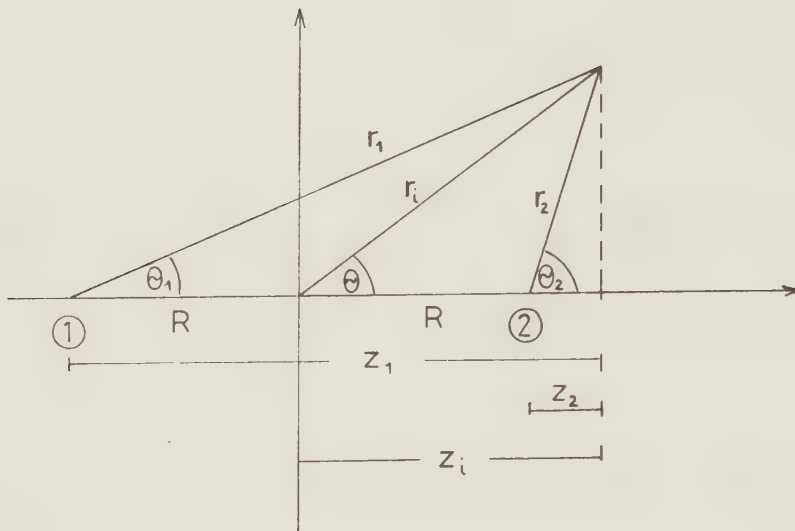
Schreibt man für die Hylleraas-Basisfunktionen $\psi_i^{m(k)}$ abkürzend $|i\rangle$, so ergibt sich damit für $\hat{V}$:

$$\langle \phi | \hat{V} | \phi \rangle = \prod_k \sum_{i, i'} f_i^{(k)} f_{i'}^{(k)} \langle i' | \hat{V} | i \rangle,$$

und die Berechnung der Matrixelemente $\langle \phi | \hat{V} | \phi \rangle$ ist auf die Berechnung der Matrixelemente bezüglich der Basisfunktionen $|i\rangle$ zurückgeführt.

Die Integrale $\langle i' | \hat{V} | i \rangle$ sind in elliptischen Koordinaten nicht lösbar, deshalb ist eine Transformation auf Kugelkoordinaten erforderlich.

Zur Veranschaulichung dient folgende Skizze:



Die Basisfunktionen $|i\rangle$, die von den elliptischen Koordinaten ξ und η abhängen, müssen in bezug auf Zentrum ① und in bezug auf Zentrum ② angegeben werden. Das heißt, die Koordinate ξ muß auf Zentrum ① und ② bezogen werden, die Koordinate η entsprechend.

Es soll gelten:

$$\xi^{①} = \frac{r_1 + r_2^{①}}{2R}, \quad \eta^{①} = \frac{r_1 - r_2^{①}}{2R}$$

$$\xi^{②} = \frac{r_1^{②} + r_2}{2R}, \quad \eta^{②} = \frac{r_2^{②} - r_2}{2R}$$

d.h. die Größen $r_1^{②}$ und $r_2^{①}$ sind zu berechnen.

Für r_1 gilt:

$$r_1 = [\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_1]^{1/2} \quad (7.1)$$

$$= [r_i^2 + R^2 + 2r_i R \cos \theta_i]^{1/2}.$$

Für r_2 gilt:

$$r_2 = [\vec{r}_2 \cdot \vec{r}_2]^{1/2} \quad (7.2)$$

$$= [r_i^2 + R^2 - 2r_i R \cos \theta_i]^{1/2}$$

$\cos \theta_i = \frac{z_i}{r_i}$ kann man bezogen auf Zentrum ① und bezogen auf Zentrum ② ausdrücken (s. Skizze):

$$\cos \theta_i^{①} = \frac{z_1 - R}{r_i^{①}} \quad (7.3)$$

$$\cos \theta_i^{②} = \frac{z_2 + R}{r_i^{②}} \quad (7.4)$$

Nun sind $r_i^{①}$ und $r_i^{②}$ zu bestimmen:

$$r_i^{①} = [r_1^2 + R^2 - 2r_1 R \cos \theta_1]^{1/2} \quad (7.5)$$

$$r_i^{②} = [r_2^2 + R^2 + 2r_2 R \cos \theta_2]^{1/2} \quad (7.6)$$

Setzt man Gleichung (7.3) und (7.5) in Gleichung (7.2) ein und verwendet außerdem $z_1 = r_1 \cos \theta_1$, so ergibt sich für r_2 bezogen auf Zentrum ①:

$$r_2^{①} = [r_1^2 + 4R^2 - 4r_1 R \cos \theta_1] \quad (7.7)$$

Setzt man Gleichung (7.4) und (7.6) in Gleichung (7.1) ein und verwendet $z_2 = r_2 \cos \theta_2$, so ergibt sich für r_1 bezogen auf Zentrum ②:

$$r_1^{②} = [r_2^2 + 4R^2 + 4r_2 R \cos \theta_2]^{1/2} \quad (7.8)$$

Damit kann man die elliptischen Koordinaten $\xi^{①}, \eta^{①}$ für das erste Zentrum und $\xi^{②}, \eta^{②}$ für das zweite Zentrum angeben, und die Basisfunktionen entsprechend umschreiben.

Die Integrale $\langle i' | \hat{V} | i \rangle$ werden aufgespalten in $\langle i' | \hat{V}_1 | i \rangle$ und $\langle i' | \hat{V}_2 | i \rangle$:

$$\langle i' | \hat{V}_1 | i \rangle = - Q_1 \iiint \psi_{i'}^{①}(r_1) \psi_i^{①}(r_1) \frac{Rz_1}{r_1^3} d\tau_1 \quad (7.9)$$

$$\langle i' | \hat{V}_2 | i \rangle = Q_2 \iiint \psi_{i'}^{②}(r_2) \psi_i^{②}(r_2) \frac{Rz_2}{r_2^3} d\tau_2 \quad (7.10)$$

Mit

$$d\tau_1 = r_1^2 dr_1 d \cos \theta_1 d\phi$$

$$d\tau_2 = r_2^2 dr_2 d \cos \theta_2 d\phi$$

und

$$x_1 := \frac{z_1}{r_1} = \cos \theta_1$$

$$x_2 := \frac{z_2}{r_2} = \cos \theta_2$$

erhalten wir insgesamt:

$$\langle i' | \hat{V} | i \rangle = \langle i' | \hat{V}_1 + \hat{V}_2 | i \rangle \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} &= -2\pi R Q_1 \int_{-1}^1 \int_0^\infty \psi_{i'}^{(1)}(r_1) \psi_i^{(1)}(r_1) x_1 dr_1 dx_1 \\ &\quad + 2\pi R Q_2 \int_{-1}^1 \int_0^\infty \psi_{i'}^{(2)}(r_2) \psi_i^{(2)}(r_2) x_2 dr_2 dx_2 . \end{aligned}$$

Diese Integrale werden numerisch mit einer Gauß-Legendre Prozedur integriert.

VIII. Figuren-Beschreibung

- Figur 1: Vergleich von Orbitalenergien berechnet mit fünf effektiven Potentialen aus Kapitel III.3.a für das N_2 -System im Abstand $R = 0.6$ (u.u.)
- Figur 2: Korrelationsdiagramm für das System N-N
a) HF-Rechnung (Ref. 26)
b) "variable screening"-Modell Rechnung (Ref. 49)
c) Rechnung mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 12 R-Werte
- Figur 3: Korrelationsdiagramme für das System Ne-Ne
a) HF-Rechnung (Ref. 23)
b) "variable screening"-Modell Rechnung (Ref. 49)
c) Rechnung mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 11 R-Werte
- Figur 4: Korrelationsdiagramm für das System C-Ar berechnet mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 14 R-Werte
- Figur 5: Korrelationsdiagramm für das System O-Ar berechnet mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 14 R-Werte
- Figur 6: Korrelationsdiagramm für das System C-Ne berechnet mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 14 R-Werte
- Figur 7: Korrelationsdiagramm für das System Al-F berechnet mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 18 R-Werte
- Figur 8: Korrelationsdiagramm für das System I-Cl berechnet mit $v_{\text{eff}}^{\text{TFDW}}$ für 10 R-Werte
- Figur 9: Integrand der Matrixelemente der Gesamtenergie für ein konstantes θ in Abhängigkeit von r für eine Kombination der Quantenzahlen $n \ l \ n' \ l'$ und für $R = 2.2$ (a.u.)
- Figur 10: Elektronische Gesamtdichte $\rho_{\text{q.m.}}(\vec{r})$ für das System N-N im Gleichgewichtsabstand $R_e = 2.068$ (a.u.)
Die Konturlinien entsprechen
 $\rho = 0.002, 0.005, 0.009, 0.02, 0.05, 0.09, 0.2, 0.5, 0.9, 2.$ (a.u.)

Figur 11: Elektronische Gesamtdichte $\rho_{\text{q.m.}}(\vec{r})$ für das System Al-F im Gleichgewichtsabstand $R_e = 3.126$ (a.u.)
Die Konturlinien entsprechen
 $\rho = 0.04, 0.07, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.9, 1.3, 2.0, 3.5, 10., 40.$ (a.u.)

Figur 12: $1\sigma_g$ -Orbitaldichte für das System N-N im Gleichgewichtsabstand $R_e = 2.068$ (a.u.)
Die Konturlinien entsprechen
 $\rho = 0.01, 0.035, 0.1, 0.35, 1., 3.5, 10.$ (a.u.)

Figur 13: $1\sigma_u$ -Orbitaldichte für das System N-N
weitere Angaben siehe Figur 12

Figur 14: $2\sigma_g$ -Orbitaldichte für das System N-N
weitere Angaben siehe Figur 12

Figur 15: $2\sigma_u$ -Orbitaldichte für das System N-N
weitere Angaben siehe Figur 12

Figur 16: $1\pi_u$ -Orbitaldichte für das System N-N
weitere Angaben siehe Figur 12

Figur 17: $3\sigma_g$ -Orbitaldichte für das System N-N
weitere Angaben siehe Figur 12

Figur 18: Vergleich der quantenmechanischen Dichte $\rho_{\text{q.m.}}$ mit der Dichte ρ_{TFDW} aus dem TFDW-Modell. Die Dichten sind eindimensional entlang der internuklearen Achse aufgetragen.

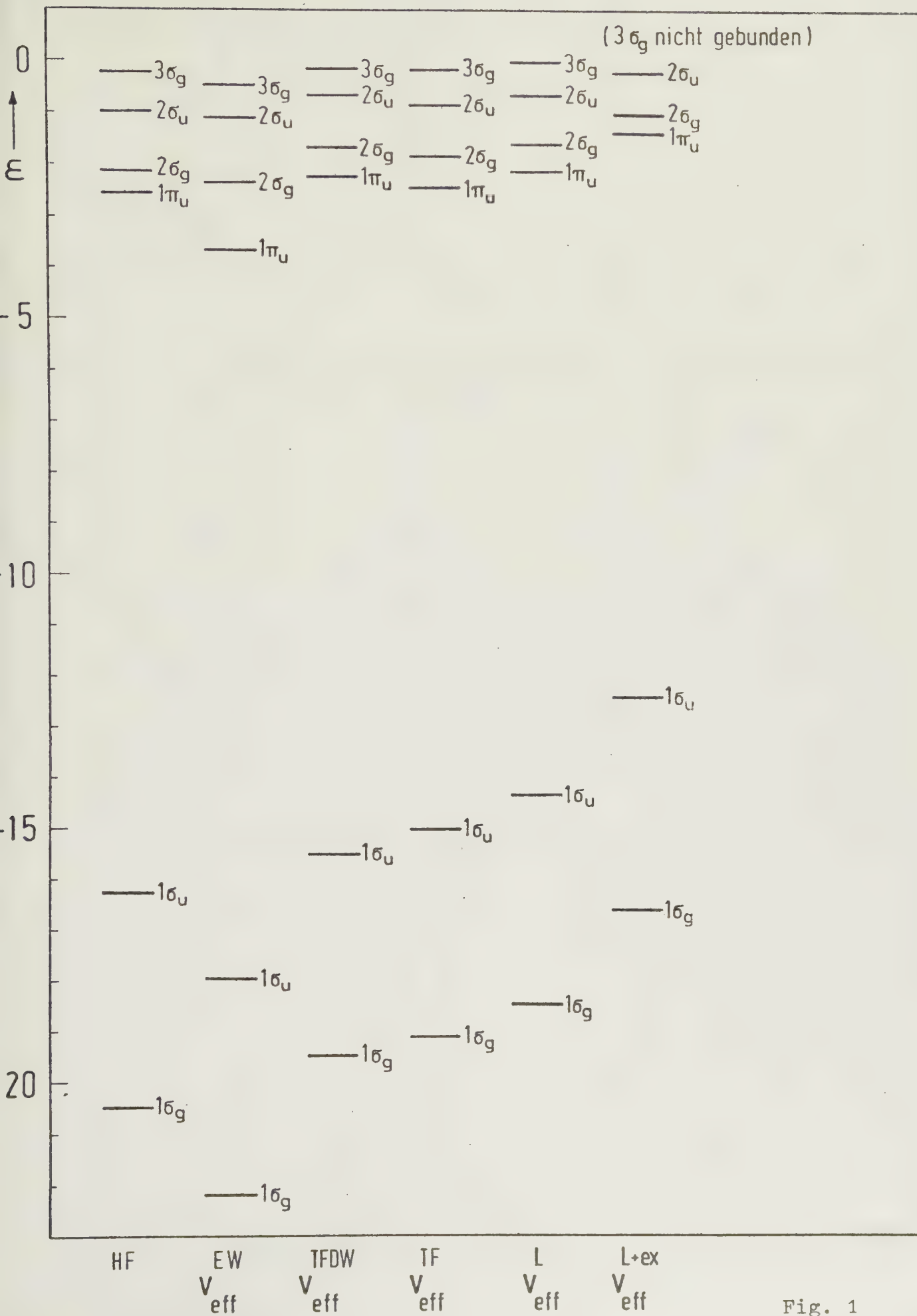
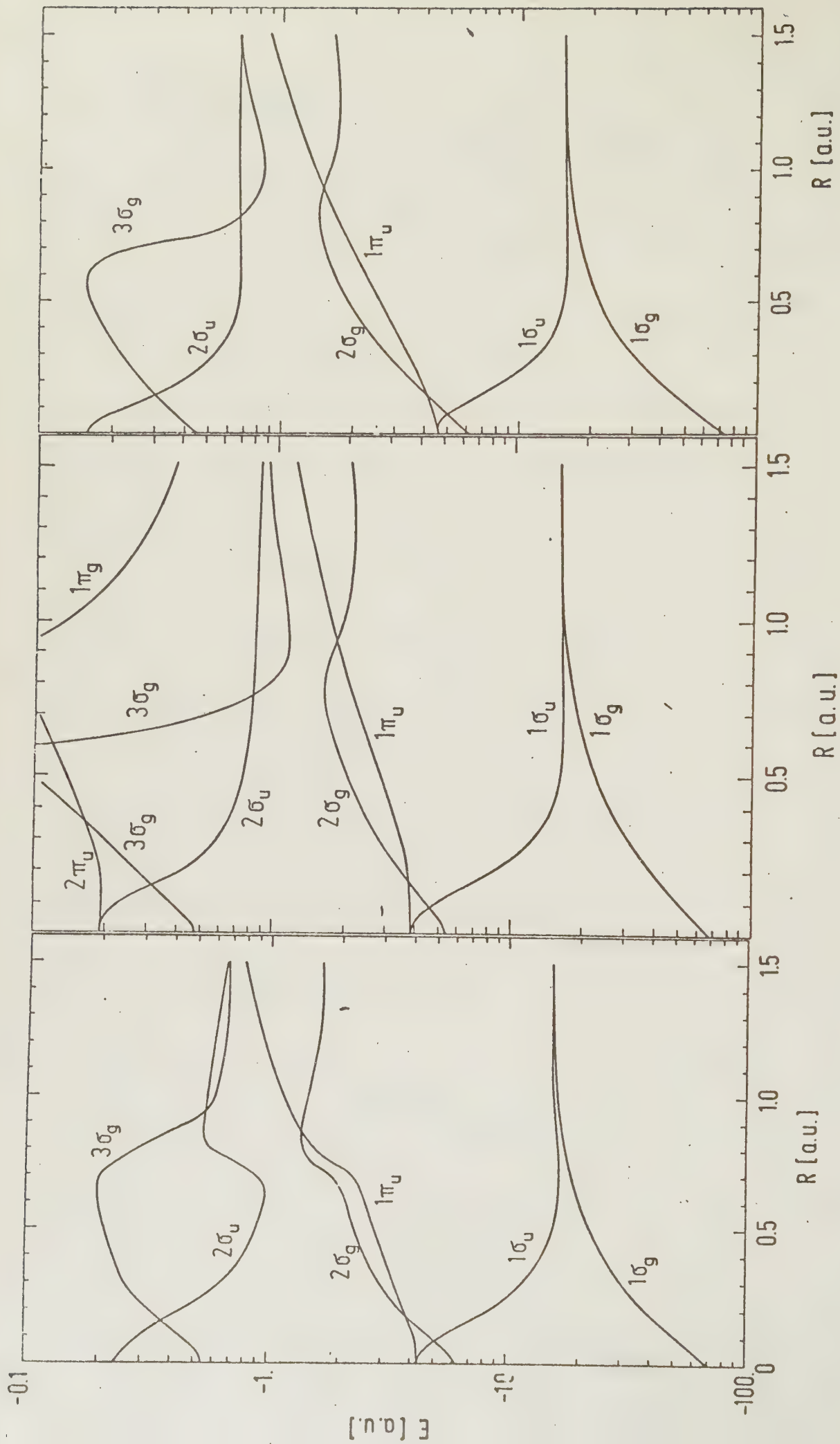
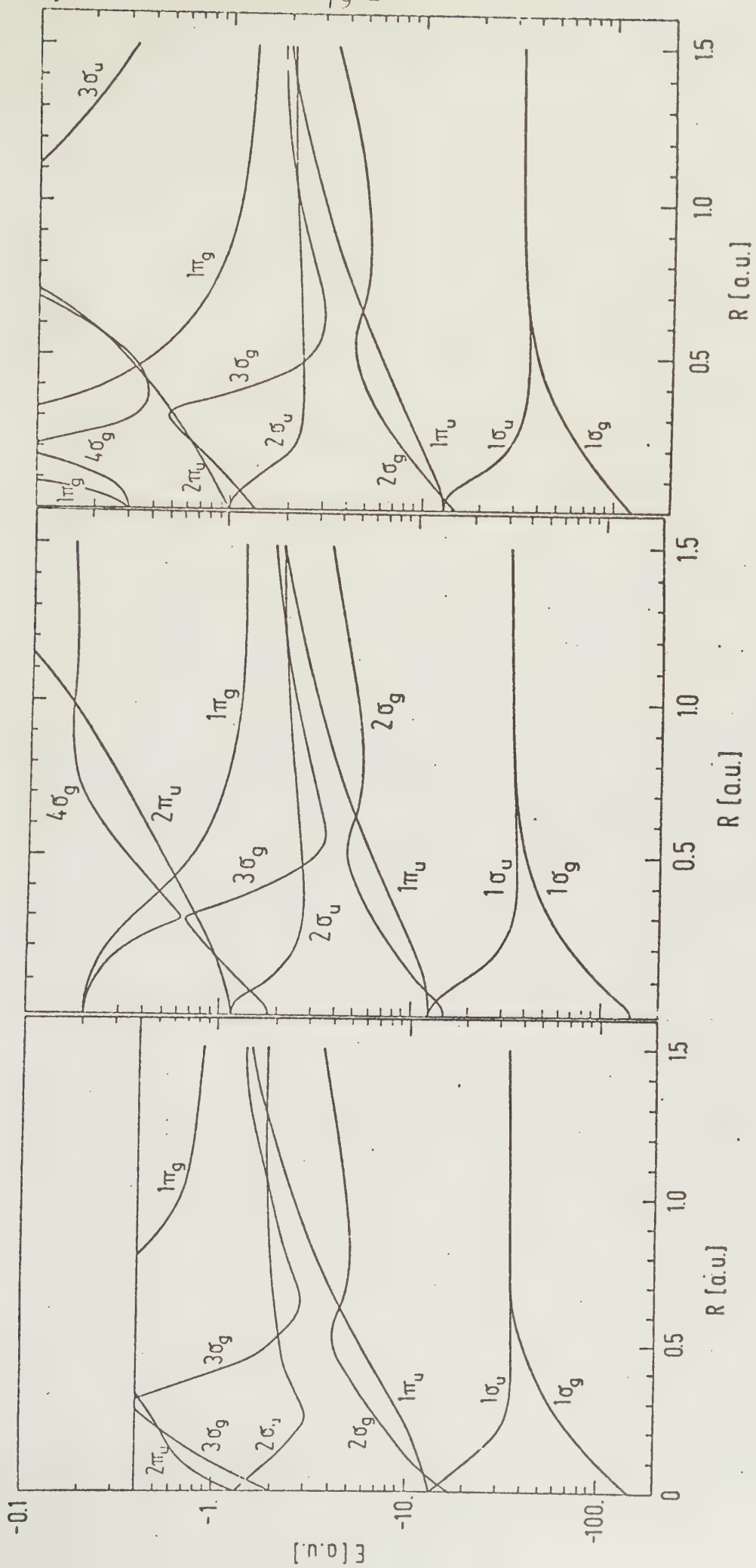


Fig. 1

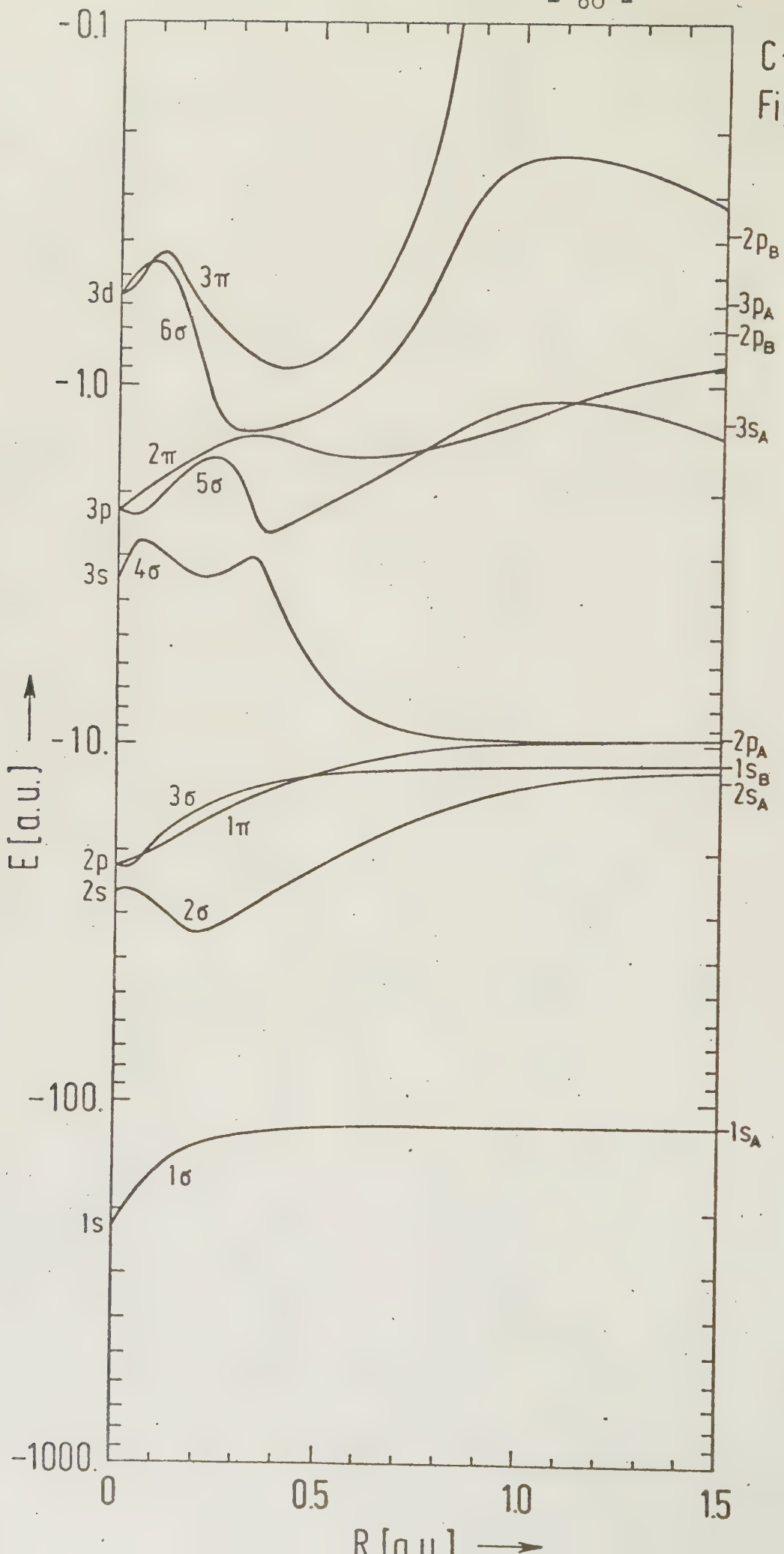


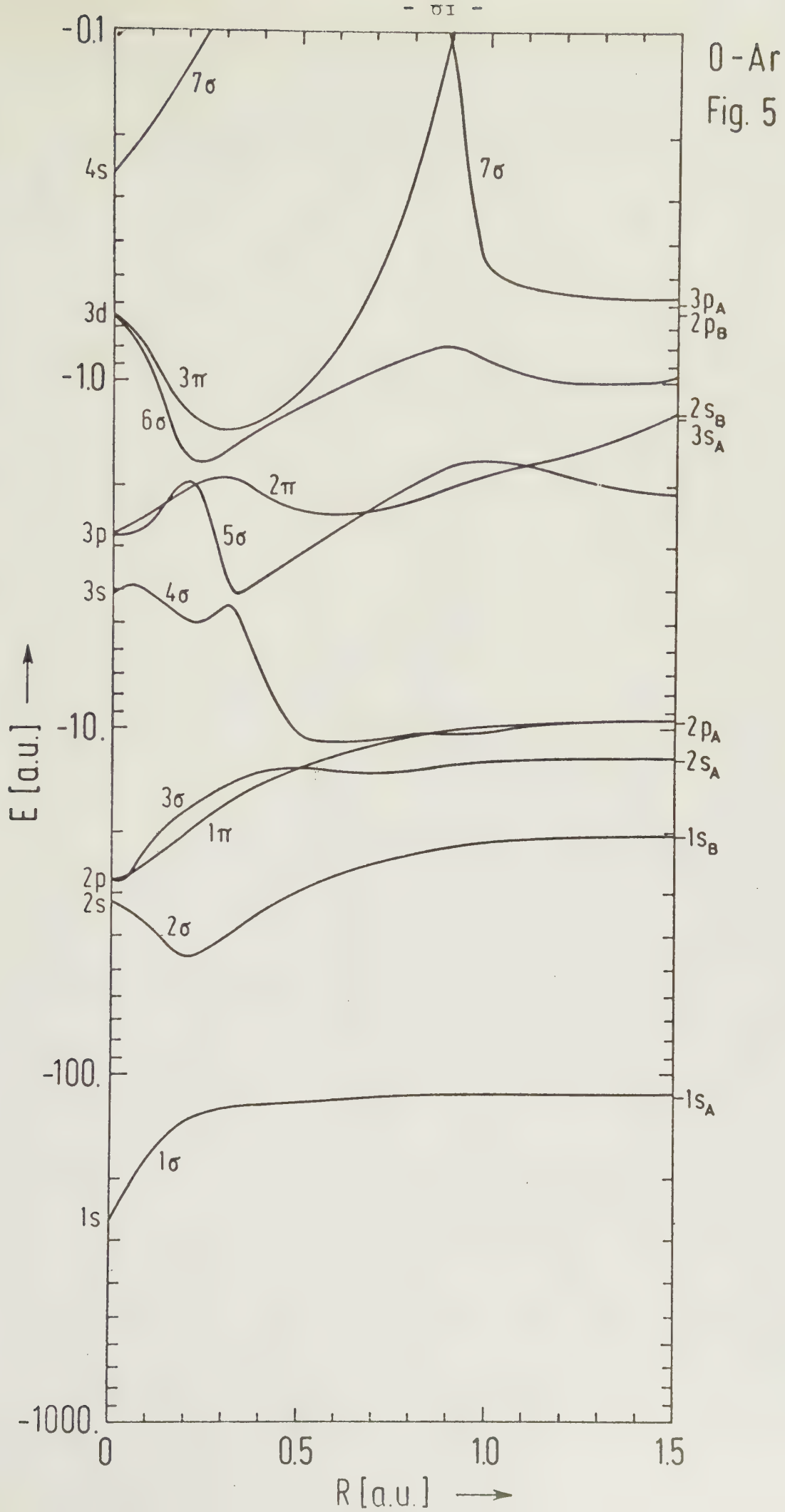
N-N
Fig. 2



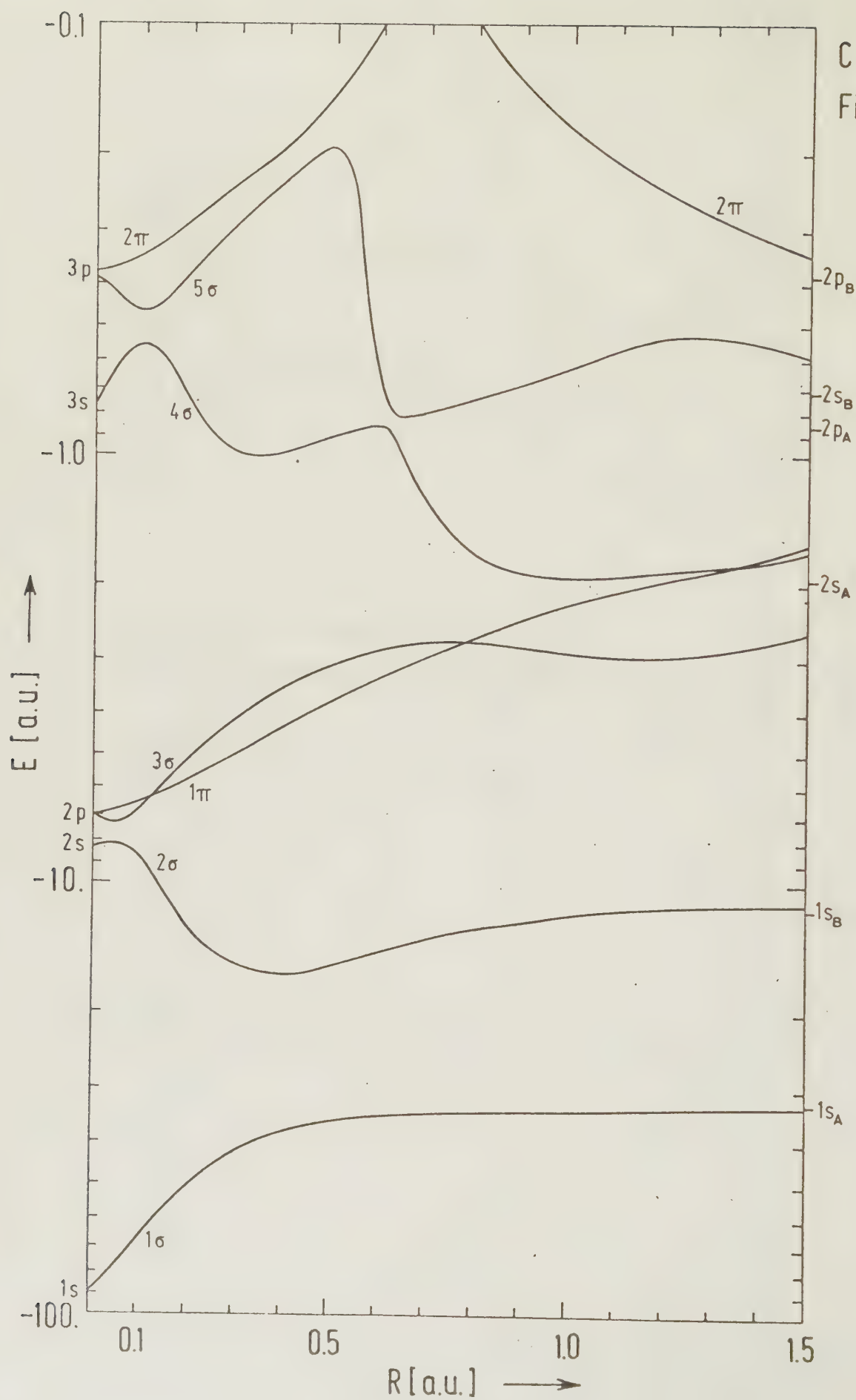
Ne-Ne
Fig. 3

C-Ar
Fig. 4

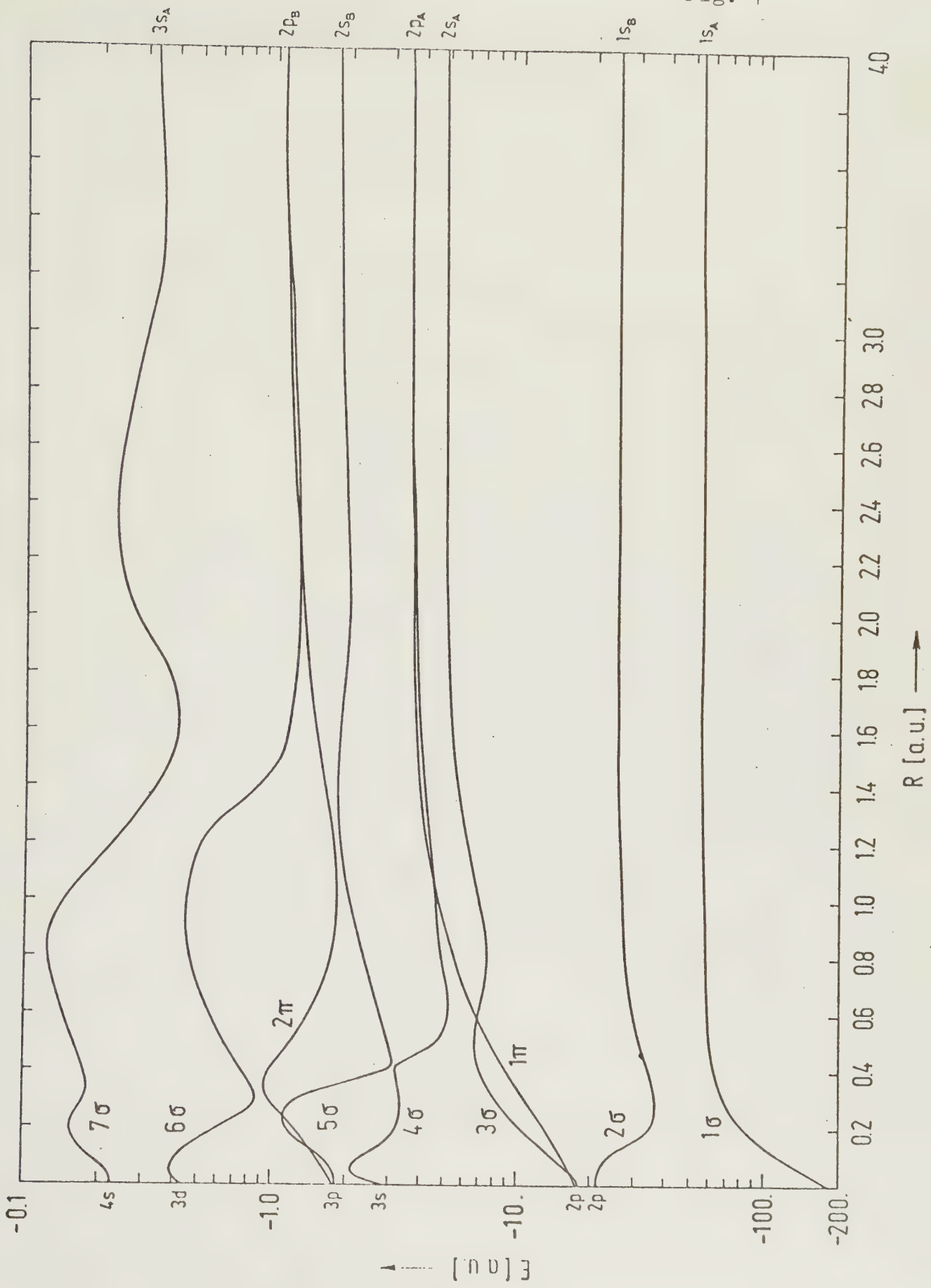




C - Ne
Fig. 6



Al-F
Fig. 7



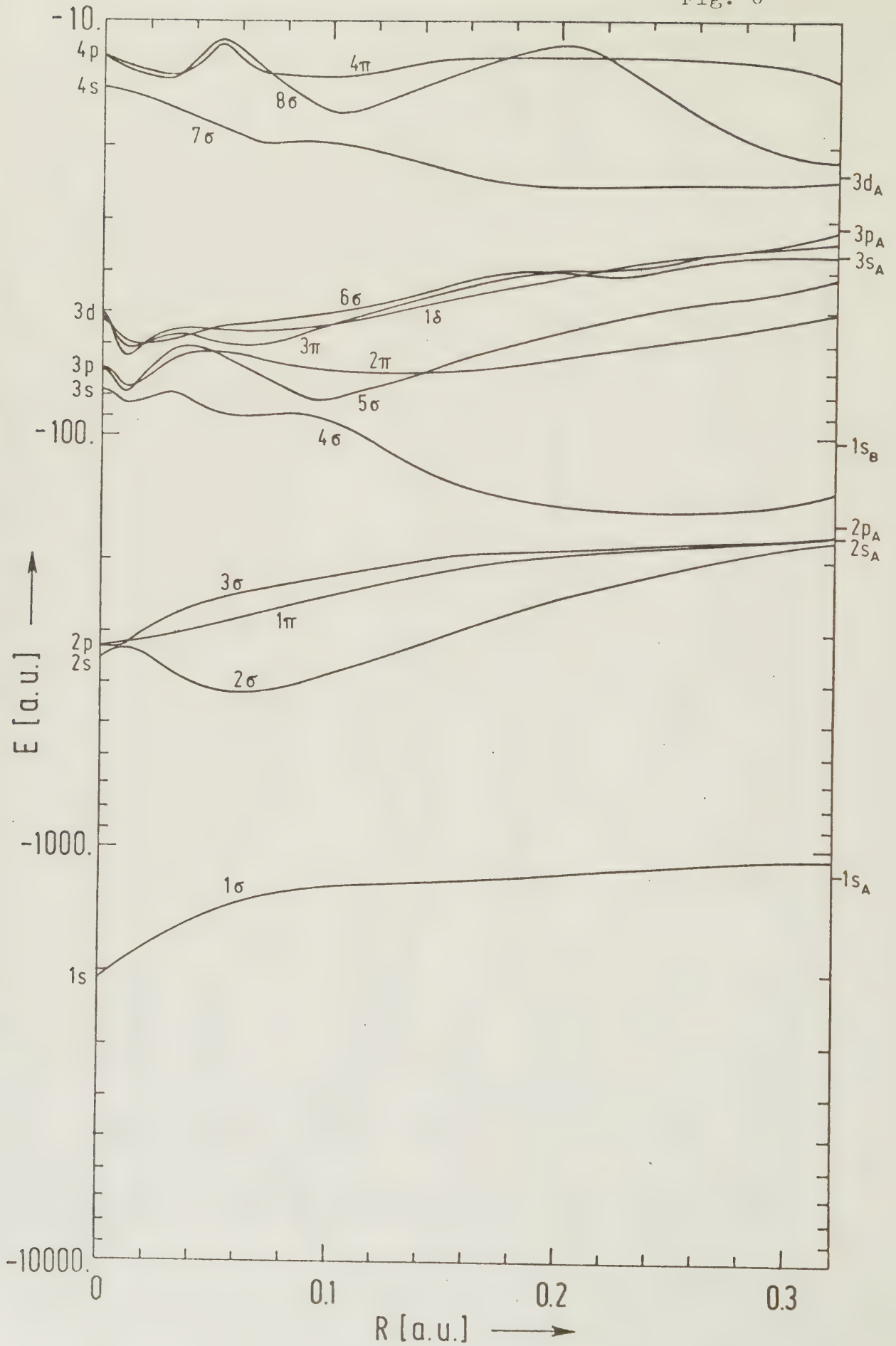


Fig. 9

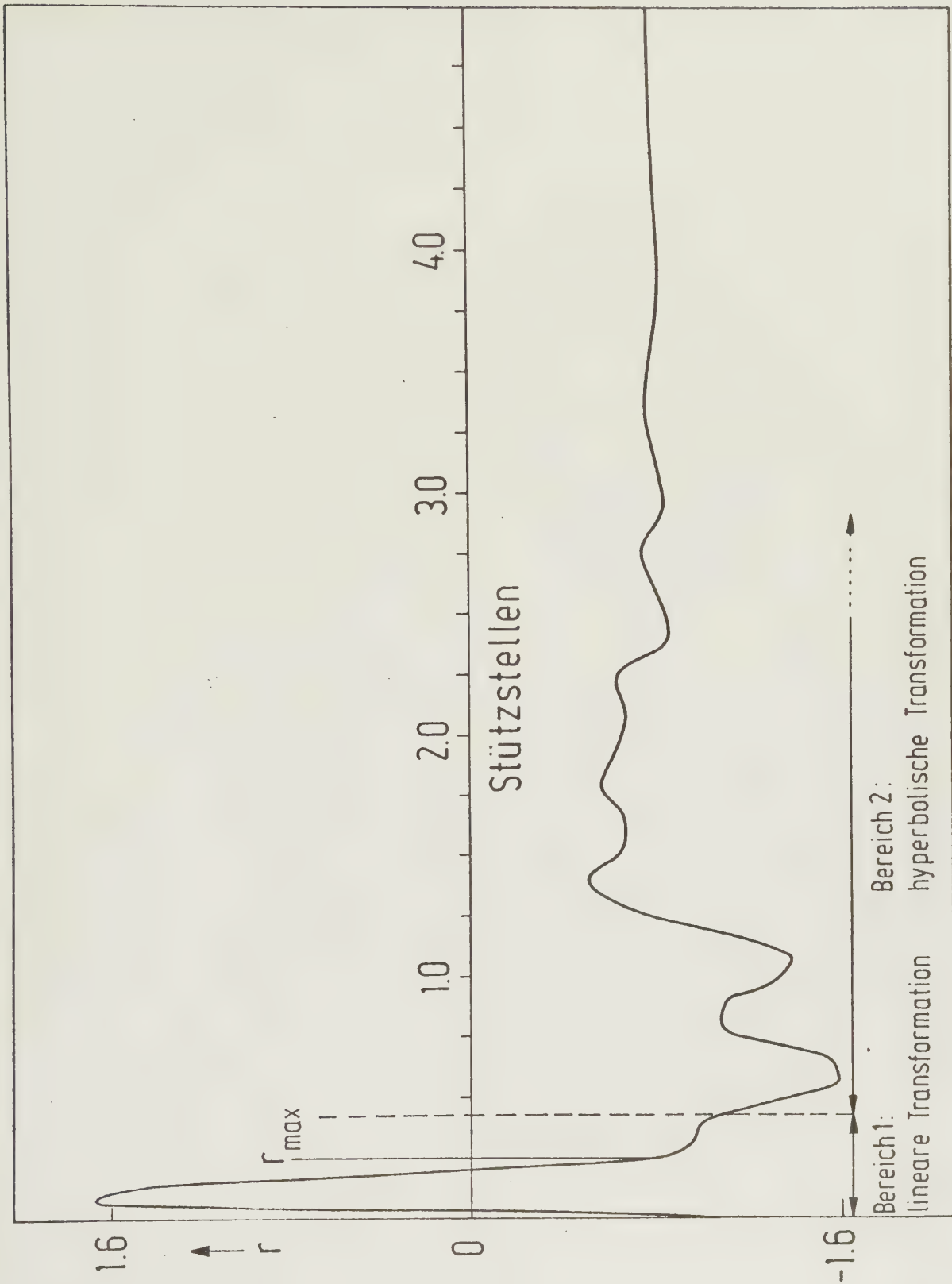
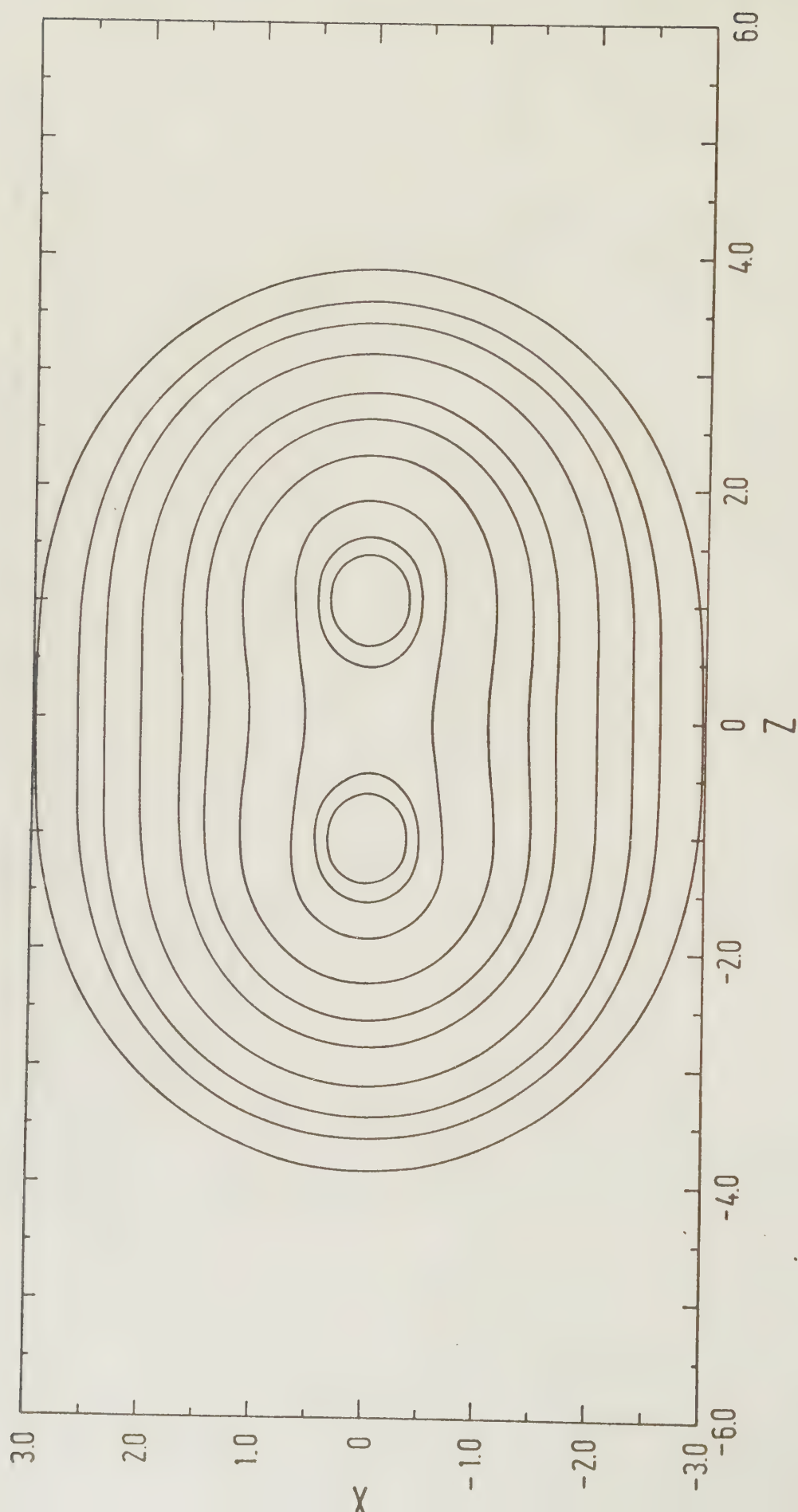


Fig. 10



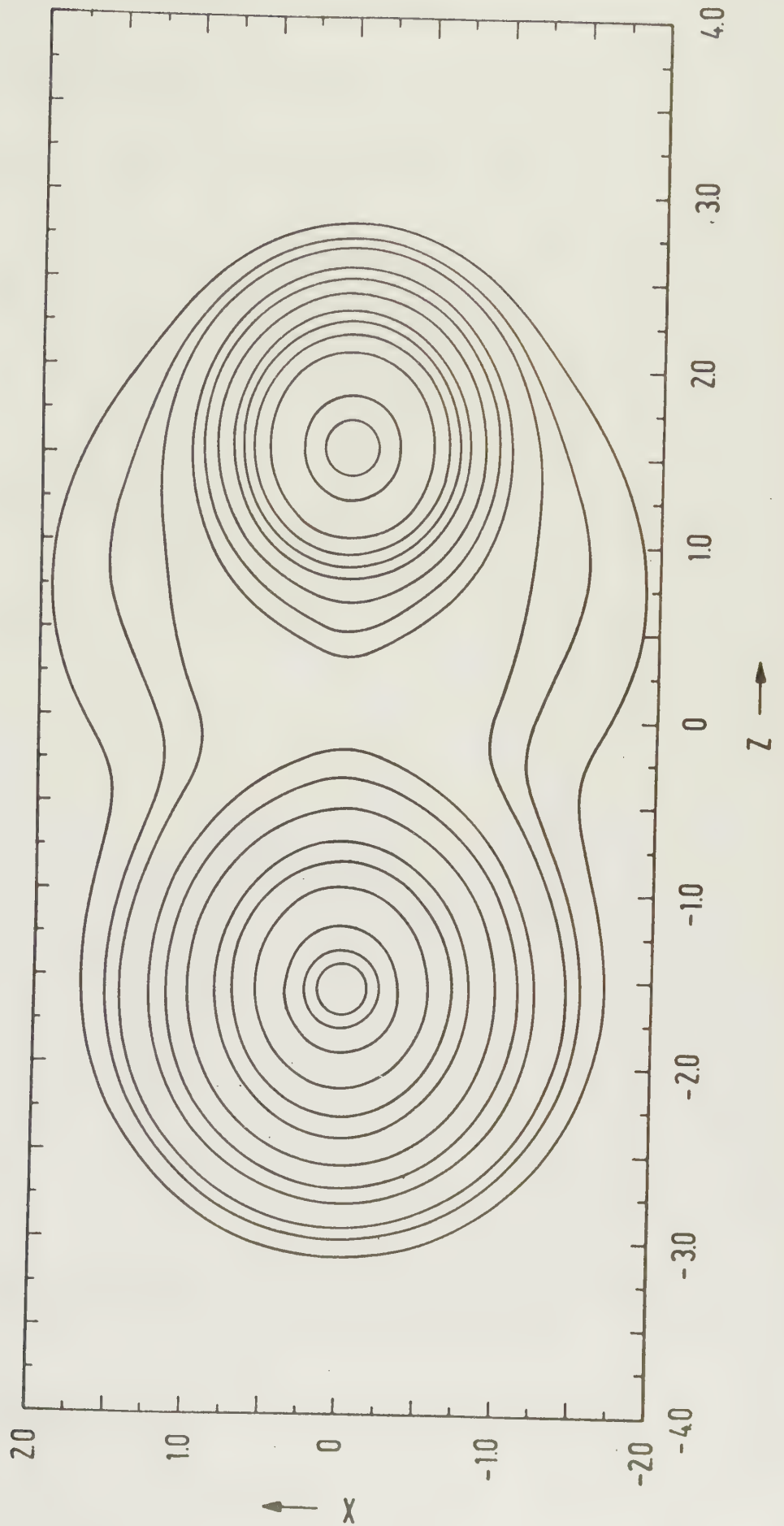
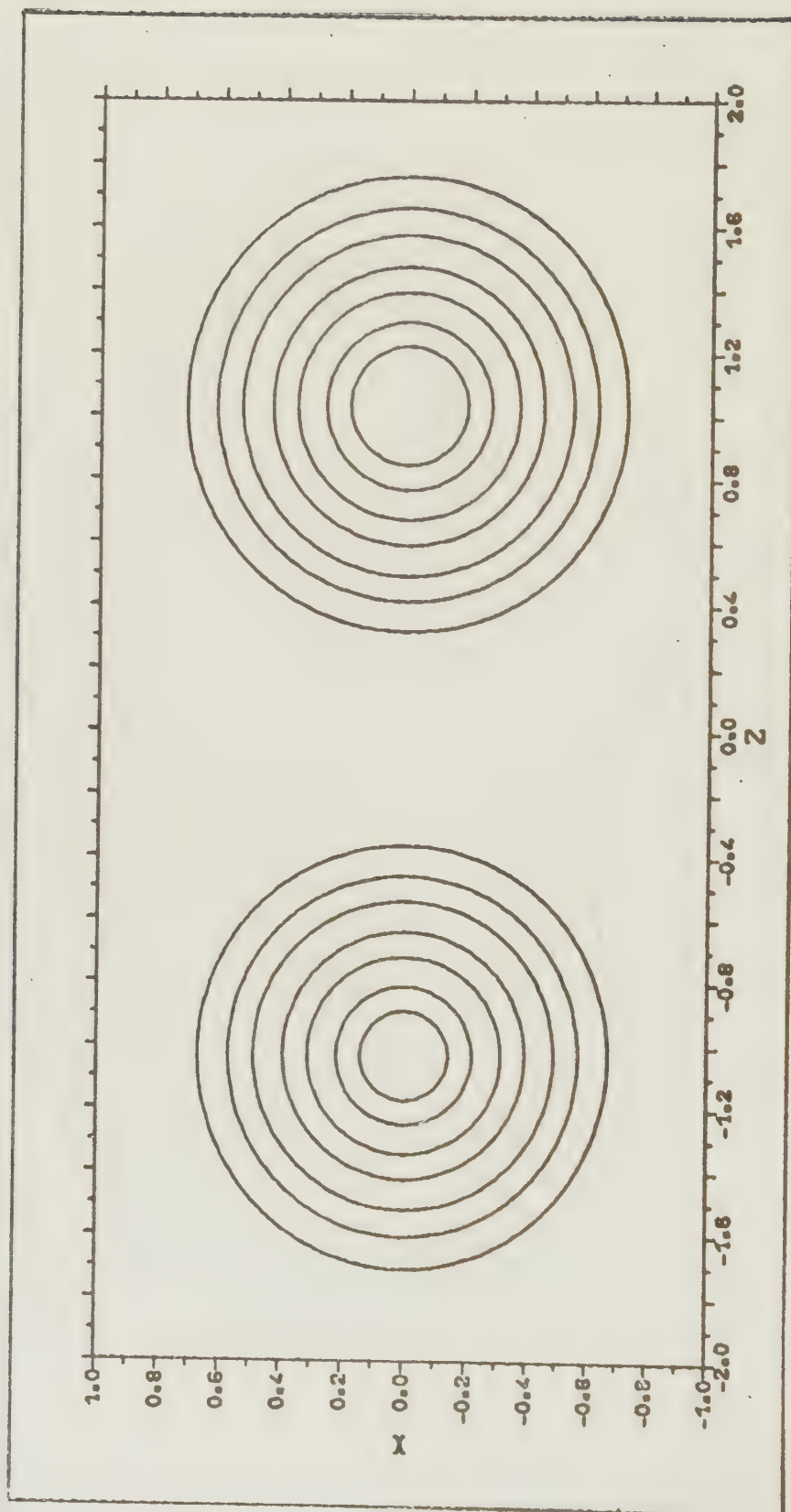
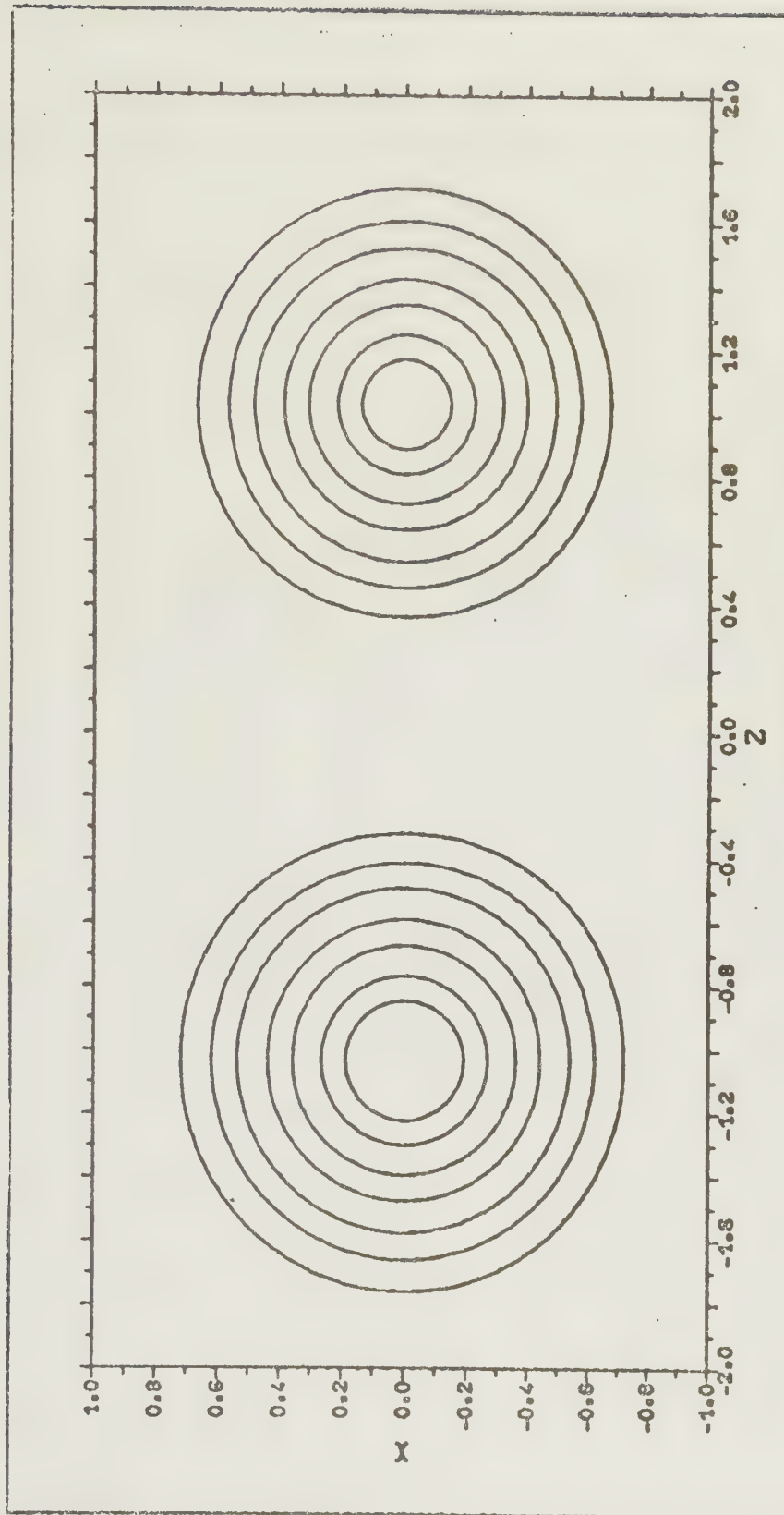


Fig. 12





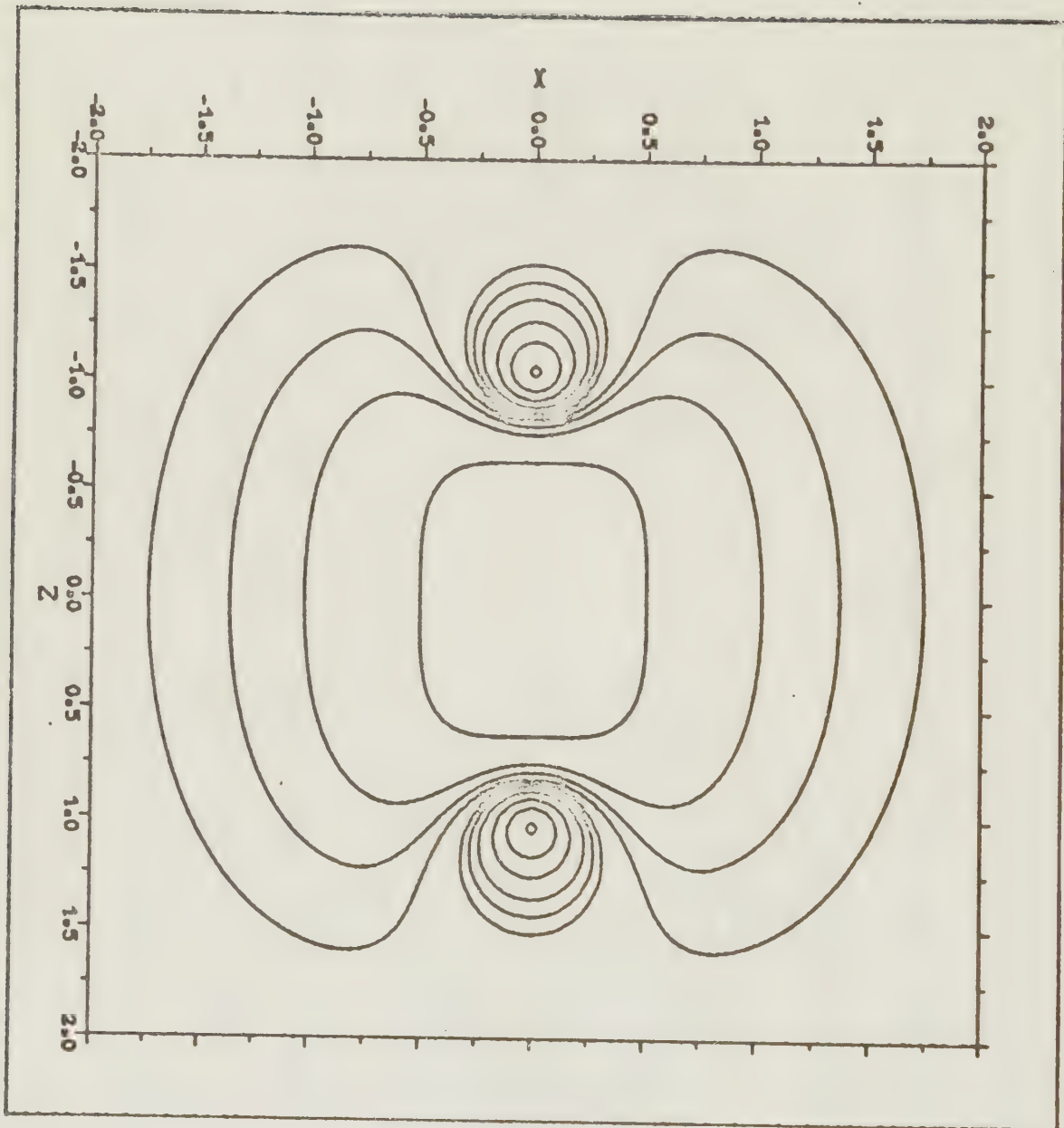
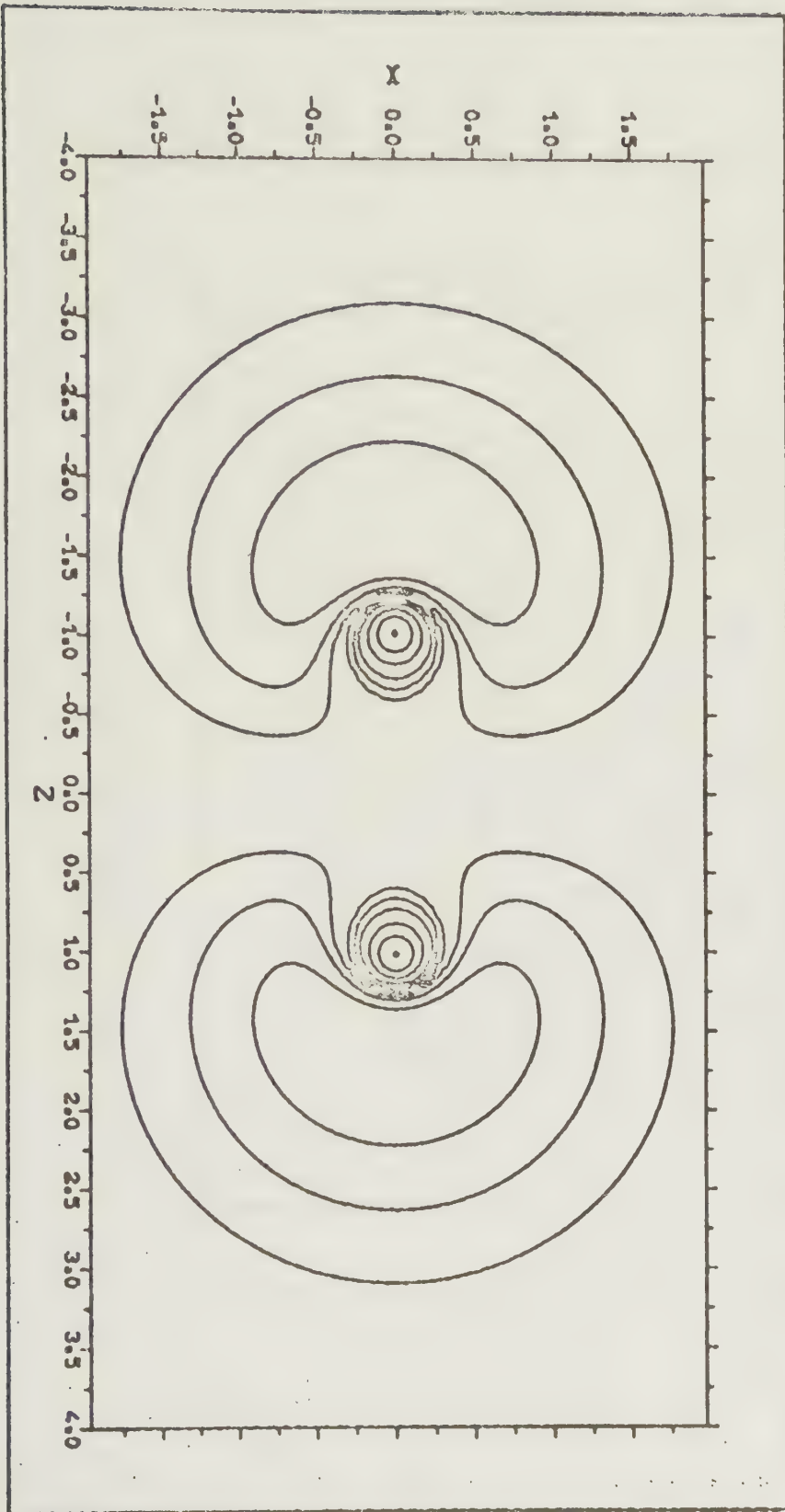
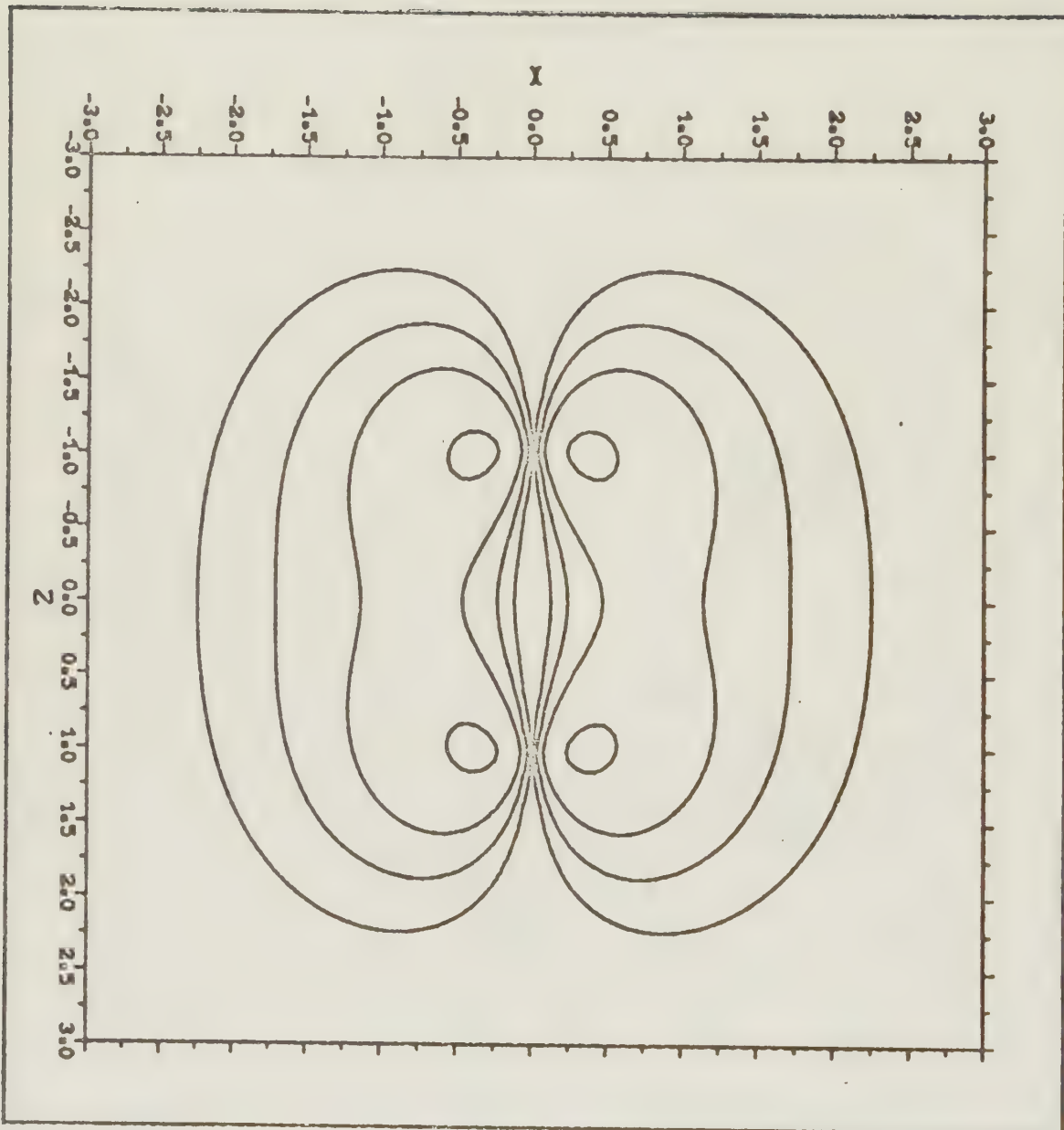


Fig. 15





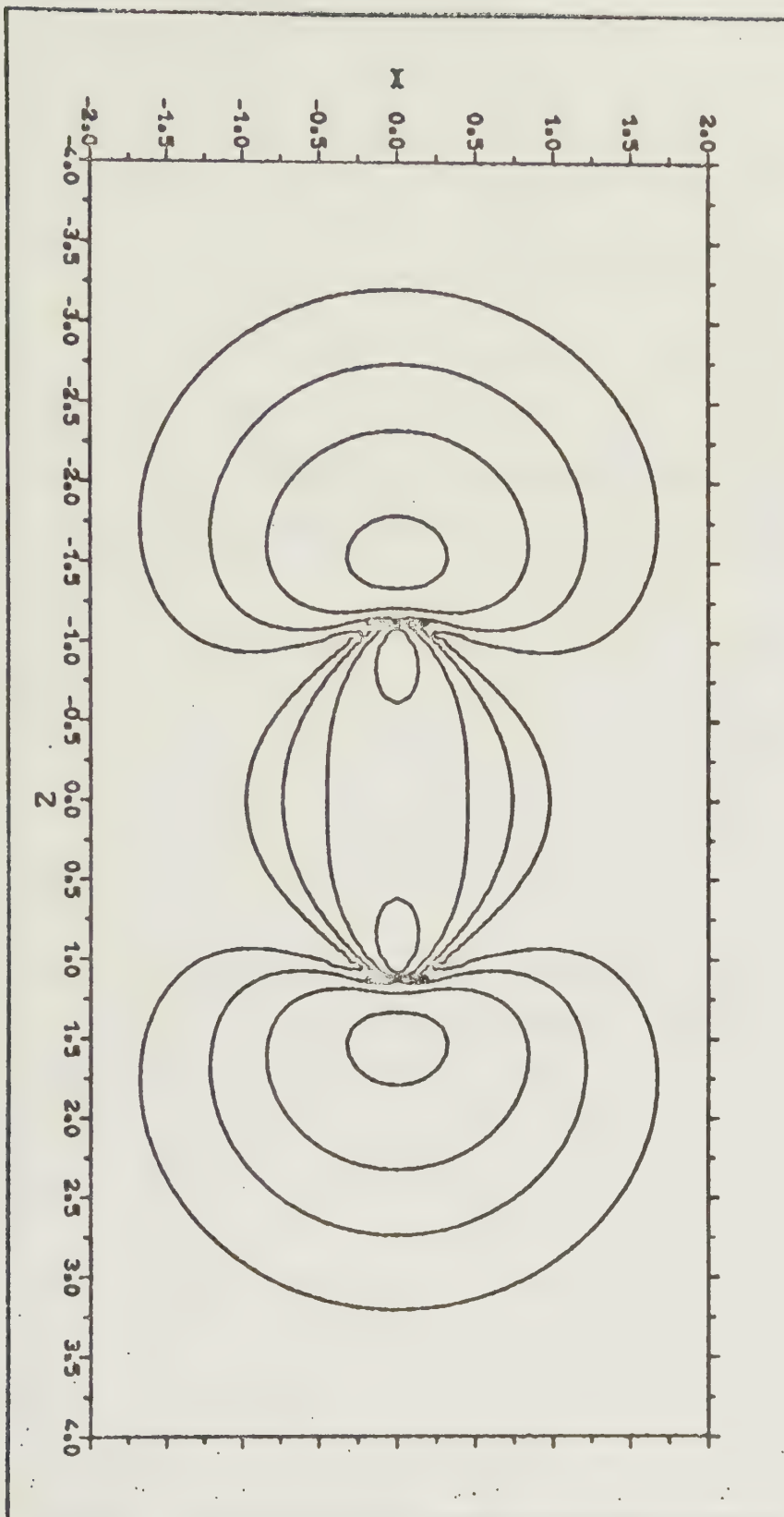
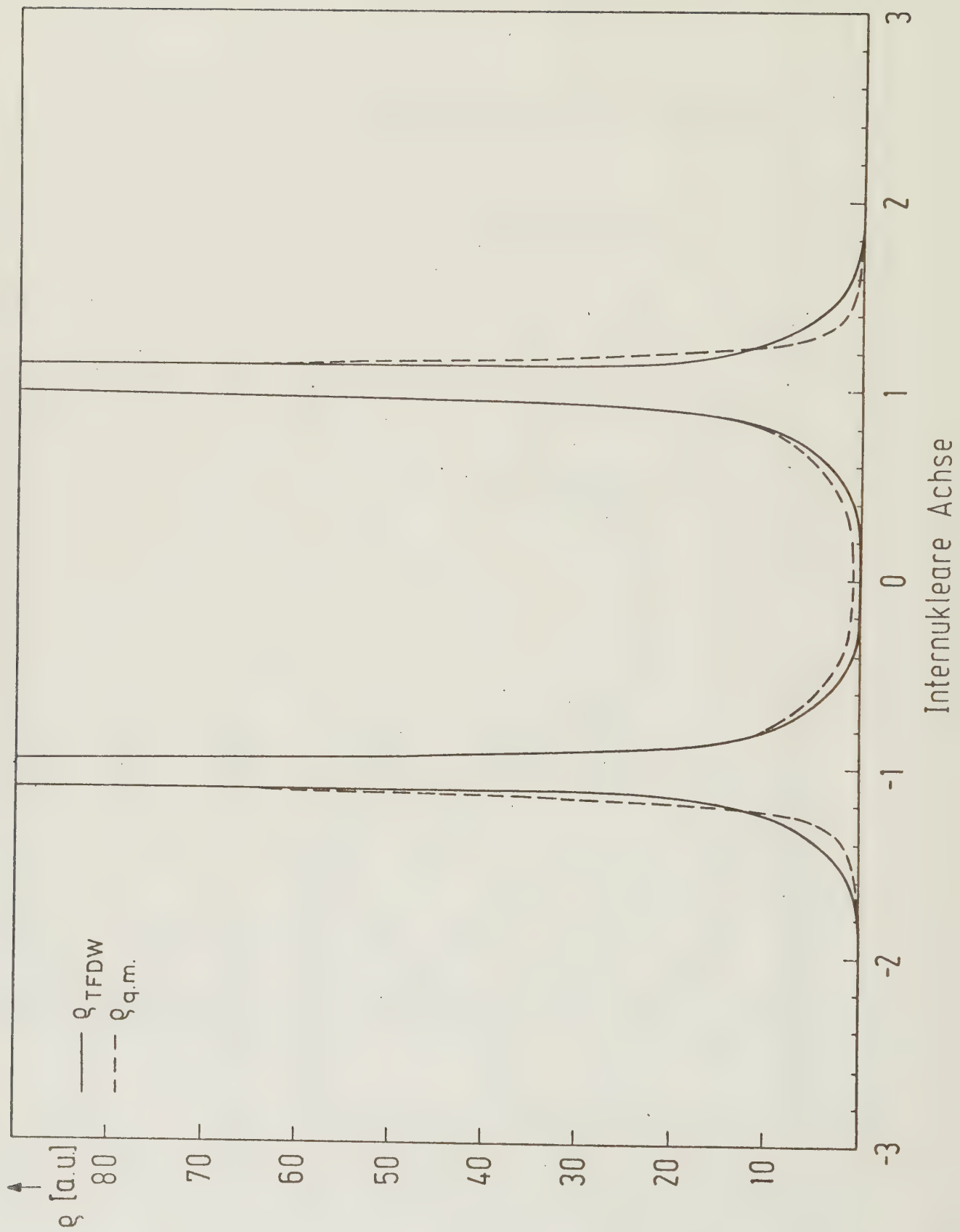


Fig. 18



IX. Literaturverzeichnis

- (1) M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik 84, 547 (1927)
- (2) F. Hund, Z. Physik 40, 724 (1927); 42, 93 (1927);
51, 759 (1928); 63, 719 (1930)
- (3) R.S. Mulliken, Phys. Rev. 32, 186 (1928); 32, 761 (1928);
33, 730 (1929); 43, 279 (1933)
- (4) P.M. Morse, E.C.G. Stückelberg, Phys. Rev. 33, 932 (1929)
- (5) U. Fano, W. Lichten, Phys. Rev. Lett. 14, 627 (1965)
- (6) W. Lichten, Phys. Rev. 164, 131 (1967)
- (7) S.S. Gerstein, V.D. Krivchenkov, Sov. Phys.-JETP 13,
1044 (1961)
- (8) D.R. Bates, T.R. Carson, Proc. R. Soc. A 234, 207 (1956)
- (9) L.Y. Wilson, G.A. Gallup, J. Chem. Phys. 45, 586 (1966)
- (10) K. Helfrich, H. Hartmann, Theor. Chim. Acta 16, 263 (1970)
- (11) M. Barat, W. Lichten, Phys. Rev. A 6, 211 (1972)
- (12) Q.C. Kessel, Case Studies in Atomic Coll. Physics, Vol. 1,
401 (1969)
- (13) Q.C. Kessel, B. Fastrup, Case Studies in Atomic Coll.
Physics, Vol. 3, 137 (1973)
- (14) J.D. Garcia, R.J. Fortner, T.M. Kavanagh, Rev. Mod. Phys.
, 111 (1973)
- * (15) J.B. Delos, W.R. Thorson, S.K. Knudson, Phys. Rev. A 6,
709 (1972)
- (16) C.C.J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951)
- (17) E. Clementi, IBM J. Res. Develop. Suppl. 9 (1965)
- (18) T.H. Dunning, J. Chem. Phys. 53, 2828 (1970)
- (19) S. Huzinaga, Approximate Atomic Functions I and II,
University of Alberta Rep. (1971)
- (20) P.S. Bagus, T.L. Gilbert, C.C.J. Roothan, J. Chem. Phys.
56, 5195 (1972)

- (21) F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calc., Prentice Hall, N.J. (1963)
- (22) POLYATOM Programm von Dunning, Ref. (17)
ALCHEMY Programm von Bagus et al., Ref. (19)
REEFLECT Programm von P. Siegbahn, Chem. Phys. Lett. 8, 245 (1971)
IBMOL V Programm von E. Clementi, J. Mehl, IBM Res. Rep. R 883 (1971)
- (23) F.P. Larkins, J. Phys. B 5, 571 (1972)
- (24) E.W. Thulstrup, H. Johansen, Phys. Rev. A 6, 206 (1972)
- (25) R.S. Mulliken, Chem. Phys. Lett. 14, 137 (1972)
- (26) J.S. Briggs, M.R. Hayus, J. Phys. B 6, 514 (1973)
- (27) K. Taulbjerg, J.S. Briggs, J. Phys. B 8, 1895 (1975)
- (28) L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 542 (1927)
- (29) E. Fermi, Z. Physik 48, 73 (1928)
- (30) P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, 8864 (1964)
- (31) D.A. Kirzhnits, Field Theoretical Methods in Many-Body Systems, Pergamon Press (Oxford 1967)
- (32) C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51, 1428 (1973)
- (33) E.K.U. Groß, A. Toepfer, B. Jacob, R.M. Dreizler, Proceedings of the XVII. International Winter Meeting for Nuclear Physics in Bormio (1978), S. 68
- (34) O. Burrau, K. Danske Vidensk, Selsk. Mat.-Fys. Meddr. 7, No 14 (1927)
- (35) A.H. Wilson, Proc. Roy. Soc. A 118, 617 (1928)
- (36) E.A. Hylleraas, Z. Physik 71, 739 (1931)
- (37) G. Jaffé, Z. Physik 87, 535 (1934)
- (38) V. Guillemin, C. Zener, Proc. Math. Acad. Sci. U.S. 15, 314 (1929)
- (39) E. Teller, Z. Physik 61, 458 (1930)
- (40) B.N. Dickinson, J. Chem. Phys. 1, 317 (1933)

- (41) D.R. Bates, K. Ledsham, A.L. Stewart, Phil. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 246, 215 (1954)
- (42) H. Hartmann, K. Helfrich, Theor. Chim. Acta 10, 406 (1968)
- (43) C. Gilbert, Phil. Mag. 16, 929 (1933)
- (44) R.F. Wallis, The Approximation of Molecular Orbitals by Linear Combination of Diatomic Orbitals, Diss. Washington, D.C., The Catholic University of America Press 1962
R.F. Wallis, H.M. Hulbert, J. Chem. Phys. 22, 774 (1954)
- (45) A.C. Hurley, Electron Correlation in Small Molecules, Acad. Press, London (1976); Introduction to the electron theory of small molecules, Acad. Press, London (1976)
- (46) T. Murai, Research Group for the Study of Molecular Structure, University Tokyo Progress Report No. 5, 6
- (47) J.W. Cooley, On the Use of Diatomic Orbitals in Calculation of the Electronic Wave Functions of Diatomic Molecules, AEC Computing and Applied Mathematics Center New York University, TID-4500, 1962
- (48) B. Müller, J. Rafelski, W. Greiner, Phys. Lett. 47B, 5 (1973)
- (49) J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. Lett. 33, 56 (1974); Phys. Rev. A 11, 1973 (1975)
- (50) K. Helfrich, H. Hartmann, Theor. Chim. Acta 3, 21 (1965)
- (51) E. Teller, H.L. Shalin, Physical Chemistry Vol. 5, Academic Press, N.J. (1970)
- (52) B. Müller, Zwei-Zentren Dirac-Gleichung, Dissertation, Frankfurt (1973)
- (53) J.A. Stratton, P.M. Morse, L.J. Chu, R.A. Hutner, Elliptic, cylinder and steroidal wave functions, John Wiley and sons, N.J. 1941

- (54) E. Fermi, E. Amaldi, Mem. Acc. Italia 6, 117 (1934)
- (55) M.G. Mayer, Phys. Rev. 60, 184 (1941)
- (56) R. Latter, Phys. Rev. 99, 510 (1955)
- (57) C.A. Coulson, C.S. Sharma, Proc. Phys. Soc. 79, 920 (1962)
- (58) C.F. v. Weizsäcker, Z. Physik 96, 431 (1935)
- (59) V. Bush, S.H. Caldwell, Phys. Rev. 38, 1898 (1931)
- (60) A. Sommerfeld, Rend. Accad. Lincei 6, 15 (1932)
- (61) R. Gaspar, Acta Phys. Hung. II, 151 (1952)
- (62) T. v. Teitz, Ann. Phys. 15, 186 (1955)
- (63) A.E.S. Green, P.J. Wyatt, Atomic and Space Physics,
Addison Wesley Publishing Co., Inc.,
Reading, Mass. (1965), S. 445
- (64) E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A 20, 1798 (1979)
- (65) J.E. Whalen, A.E.S. Green, Am. J. Phys. 40, 1484 (1972)
- (66) V.K. Nikulin, N.A. Gushina, J. Phys. B 11, 3553 (1978)
- (67) J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951)
- (68) W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965)
- (69) Eine ausführliche Beschreibung der X_α -Methode ist zu
finden in
J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids,
Vol. 4, McGraw Hill (1974)
- (70) M.S. Gopinathan, M.A. Whitehead, R. Bogdanovic, Phys.
Rev. A 14, 1 (1976)
- (71) I. Lindgren, K. Schwarz, Phys. Rev. A 5, 542 (1972)
- (72) W.C. Ermler, R.S. Mulliken, A.C. Wahl, J. Chem. Phys.
66, 3031 (1977)
- (73) J. Eichler, U. Wille, B. Fastrup, K. Taulbjerg, Phys.
Rev. A 14, 707 (1976)
- (74) Ch. Heitz, S. Hagmann, G. Kraft, M. Kwadov, J. Phys. B,
Vol. 12, 1851 (1979)

- (75) R.P. Feymann, Phys. Rev. 56, 340 (1939)
H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie", Deuticke,
Leipzig (1937), S. 285-286
- (76) J. Goodisman, "Diatomic Interaction Potential Theory",
Vol. 1, Academic Press N.J., London
(1973), S. 266
- (77) H. Jensen, Z. Physik 77, 722 (1932)
- (78) J.F. Eichelberger, Dissertation, University of Ohio (1940)
- (79) J.W. Sheldon, Phys. Rev. 99, 1291 (1955)
- (80) E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34, 627 (1962)
- (81) N.L. Bálázs, Phys. Rev. 156, 42 (1967)
- (82) K. Yonei, J. Phys. Soc. Jap. 31, 882 (1971)
- (83) P. Kaufmann, U. Wille, Z. Phys. A 279, 259 (1976)
- (84) J. Goodisman, Phys. Rev. A 2, 1 (1970)
- (85) Abramowitz, Handbook of Mathematical Functions, Dover
Publ., INC., New York 1970
- (86) P.E. Cade, K.D. Sales, A.C. Wahl, J. Chem. Phys. 44,
1973 (1966)
- (87) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, "Molecular
Theory of Gases and Liquids", John
Wiley, Sons, Inc., New York (1954),
S. 185ff und Anhang I-A
- (88) R.F.W. Bader, W.H. Henneker, P.E. Cade, J. Chem. Phys.
46, 3341 (1967)
- (89) A. Toepfer, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A 20,
1808 (1979)
- (90) L.A. Curtiss, C.W. Cern, R.L. Matcha, J. Chem. Phys. 63,
1621 (1975)
- (91) F. Herman, J.P. van Dyke, I.B. Ortenburger, Phys. Rev.
Lett. 22, 807 (1969)
- (92) B. Fricke, K. Rashid, P. Bertoncini, A.C. Wahl, Phys.
Rev. Lett. 34, 243 (1975)
B. Fricke, T. Morovic, W.D. Sepp, A. Rosen, D.E. Ellis,
Physics Lett. 59 A, 375 (1976)

Herrn Professor Dr. R.M. Dreizler möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung sehr herzlich danken.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dipl. Phys. H. Groß, Herrn Dipl. Phys. M. Horbatsch und Herrn Dipl. Phys. B. Jacob für viele nützliche Diskussionen bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl. Phys. H.J. Lüdde für seine fortwährende Diskussionsbereitschaft und seine Hilfe bei so mancher Fehlersuche.

Die Rechnungen wurden im Rechenzentrum der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt und im Hochschulrechenzentrum der J.W. Goethe-Universität in Frankfurt durchgeführt.

Lebenslauf

geboren: am 1.7.1947 in Wallau/Lahn

Schulen: von Ostern 1953 bis Ostern 1957 Grundschule in Frankfurt;
von Ostern 1957 bis Februar 1966 neusprachliches Gymnasium in Frankfurt; Abschluß Abitur

Studium: Mathematikstudium vom Wintersemester 1968/69 bis Wintersemester 1969/70;
Unterbrechung des Studiums bis zum Wintersemester 1972/73;
während der Zeit der Unterbrechung Tätigkeit als Programmiererin in einem industriellen Forschungszentrum;
Mathematik-Vordiplom im Sommersemester 1973;
danach Wechsel zum Fachbereich Physik;
Physik-Diplom im März 1976;
Beginn der Doktorarbeit im Sommersemester 1976 am Institut für Theoretische Physik.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren

Bass, Bethge, Bundke, Burde, Dembowski, Dreizler, Elze, Ferreiro-Alemparte, Fulde, Gerhart, Gleissberg, Hesse, Köthe, Martienssen, Merzbacher, B. Müller, O.W. Müller, Schopper, Schwarz, Stummel, Weidmann

